

# PCT TENT COOPERATION TREATY

## PCT

### NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 02 May 2001 (02.05.01)	<b>Applicant's or agent's file reference</b> PC-8285
<b>International application No.</b> PCT/JP99/04917	<b>Priority date (day/month/year)</b> 03 August 1999 (03.08.99)
<b>International filing date (day/month/year)</b> 10 September 1999 (10.09.99)	<b>Applicant</b> OGAWA, Shinji et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

16 February 2001 (16.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  R. Forax  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 16 NOV 2001

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8285	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/04917	国際出願日 (日.月.年) 10.09.99	優先日 (日.月.年) 03.08.99
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. <sup>7</sup> C07C13/60, C07C25/22, C07C25/24, C07C39/17, C07C43/225, C07C49/675, C07C255/50, C07C255/55, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13		
出願人 (氏名又は名称) 大日本インキ化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 16.02.01	国際予備審査報告を作成した日 01.11.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司 印	4 H 9049
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

請求の範囲

1~17

有

無

進歩性(IS)

請求の範囲

請求の範囲

1~17

有

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

請求の範囲

1~17

有

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: KOSSMEHL, G. et al.,

"Liquid crystalline main chain polysiloxane esters and their monomers. Part I: synthesis of some di( $\omega$ -unsaturated esters) and their thermal behavior",

Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A, 1995, No. 269, p. 39-53

文献2: JP 10-236992 A (チッソ株式会社)

8.9月.1998(08.09.98) (ファミリーなし)

文献3: EP 325035 A2 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)

26.7月.1989(26.07.89) & JP 2-694 A & US 4976887 A

文献4: US 4434073 A

(Merck Patent Gesellschaft Mit Beschränkter Haftung)

28.2月.1984(28.02.84) & JP 58-105925 A & DE 3148448 A1

文献5: JP 5-262744 A (キャノン株式会社)

12.10月.1993(12.10.93) (ファミリーなし)

文献6: JP 5-125055 A (キャノン株式会社)

21.5月.1993(21.05.93) (ファミリーなし)

請求の範囲1~17

請求の範囲1~17に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1のSCHEME 2及びTABLE 2に記載されているから、新規性及び進歩性を有さない。

請求の範囲1~17

請求の範囲1~17に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献2の特許請求の範囲及び実施例に記載されているから、新規性及び進歩性を有さない。

請求の範囲1~17

請求の範囲1~17に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献3の特許請求の範囲及び実施例に記載されているから、新規性及び進歩性を有さない。

請求の範囲1~17

請求の範囲1~17に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献4の特許請求の範囲及び実施例に記載されているから、新規性及び進歩性を有さない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V.2. 欄の続き

請求の範囲 1 ～ 17

請求の範囲 1 ～ 17 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 5 の特許請求の範囲及び実施例に記載されているから、新規性及び進歩性を有さない。

請求の範囲 1 ～ 17

請求の範囲 1 ～ 17 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 6 の特許請求の範囲及び実施例に記載されているから、新規性及び進歩性を有さない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

E P



P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8285	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04917	国際出願日 (日.月.年) 10.09.99	優先日 (日.月.年) 03.08.99
出願人 (氏名又は名称) 大日本インキ化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



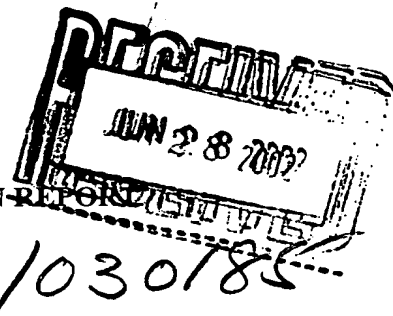
67  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)



Applicant's or agent's file reference PC-8285	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/04917	International filing date (day/month/year) 10 September 1999 (10.09.99)	Priority date (day/month/year) 03 August 1999 (03.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 13/60, 25/22, 25/24, 39/17, 43/225, 49/675, 255/50, 255/55, C09K 19/32, 19/34, G02F 1/13		
Applicant DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 16 February 2001 (16.02.01)	Date of completion of this report 01 November 2001 (01.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04917

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP 99/04917

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-17	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-17	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

~~Document~~ 1: G. Kossmehl et al., "Liquid crystalline main chain polysiloxane esters and their monomers. Part I: synthesis of some di( $\omega$ -saturated esters) and their thermal behavior", Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A, *no source* 1995, No. 269, pp. 39-53

Document 2: JP, 10-236992, A (Chisso Corp.), 8 September 1998 (08.09.98) (Family: none)

Document 3: EP, 325035, A2 (Toshiba Corp.), 26 July 1989 (26.07.89) & JP, 2-694, A & US, 4976887, A

Document 4: US, 4434073, A (Merck Patent GmbH), 28 February 1984 (28.02.84) & JP, 58-105925, A & DE, 3148448, A1

Document 5: JP, 5-262744, A (Canon Inc.), 12 October 1993 (12.10.93) (Family: none)

Document 6: JP, 5-125055, A (Canon Inc.), 21 May 1993 (21.05.93) (Family: none)

#### Claims 1-17

The inventions set forth in Claims 1-17 are not novel and do not involve an inventive step because they are disclosed in Scheme 2 and Table 2 of Document 1 cited in the international search report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Claims 1-17

The inventions set forth in Claims 1-17 are not novel and do not involve an inventive step because they are disclosed in the claims and examples of Document 2 cited in the international search report.

## Claims 1-17

The inventions set forth in Claims 1-17 are not novel and do not involve an inventive step because they are disclosed in the claims and examples of Document 3 cited in the international search report.

## Claims 1-17

The inventions set forth in Claims 1-17 are not novel and do not involve an inventive step because they are disclosed in the claims and examples of Document 4 cited in the international search report.

## Claims 1-17

The inventions set forth in Claims 1-17 are not novel and do not involve an inventive step because they are disclosed in the claims and examples of Document 5 cited in the international search report.

## Claims 1-17

The inventions set forth in Claims 1-17 are not novel and do not involve an inventive step because they are disclosed in the claims and examples of Document 6 cited in the international search report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/10803 A1(51) 国際特許分類: C07C 13/60,  
25/22, 25/24, 39/17, 43/225, 49/675, 255/50, 255/55,  
C09K 19/32, 19/34, G02F 1/13

(21) 国際出願番号: PCT/JP99/04917

(22) 国際出願日: 1999 年 9 月 10 日 (10.09.1999)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/219855 1999 年 8 月 3 日 (03.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川真治 (OGAWA, Shinji) [JP/JP]; 〒330-0022 埼玉県大宮市堀崎町1122-2-304 Saitama (JP). 河原達郎 (KAWARA, Tatsuo) [JP/JP]; 〒168-0064 東京都杉並区永福1-37-11 Tokyo (JP). 竹原貞夫 (TAKEHARA, Sadao) [JP/JP]; 〒285-0814 千葉県佐倉市春路2-23-16 Chiba (JP). 大西博之 (OHNISHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒338-0801 埼玉県浦和市大原1-8-4 Saitama (JP). 竹内清文 (TAKEUCHI, Kiyofumi) [JP/JP]; 〒175-0082 東京都板橋区高島平1-67-12 Tokyo (JP). 高津晴義 (TAKATSU, Haruyoshi) [JP/JP]; 〒207-0016 東京都東大和市仲原3-6-27 Tokyo (JP). グラーエ ゲルワルト (GRAHE, Gerwald) [DE/DE]; 14195 ベルリンライヒハルトシュトラ

セ 13 Berlin (DE). フリングス ライナー ブルーノ (FRINGS, Rainer Bruno) [DE/DE]; 12307 ベルリン ペットクッサーシュトラッセ 16A Berlin (DE). フーゲル クリスチーネ (FUGGER, Christine) [DE/DE]; 10829 ベルリン モヌメンテンシュトラッセ 11 Berlin (DE). ピットハルト コルネリア (PITHART, Cornelia) [DE/DE]; 14163 ベルリン ヒルシュホーマー ベーク 28 Berlin (DE).

(74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

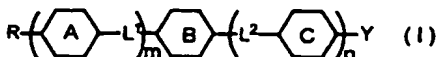
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FUSED RING COMPOUND

(54) 発明の名称: 縮合環化合物



(57) Abstract: A novel compound represented by general formula (I) and a nematic liquid crystal composition containing the same. A compound represented by general formula (I) can be produced with great ease as is shown in an example and has excellent compatibility with a mother liquid crystal of general use being currently used as a nematic liquid crystal, and further shows reduced precipitation at a low temperature. Moreover, the addition of only a small amount of the above compound to the mother liquid crystal results in expanding effectively the temperature range for liquid crystallinity, without detriment to various properties as a liquid crystal material. Accordingly, the above compound is suitable for use in various liquid crystal display elements which are required to have a wide range of working temperature and is greatly useful as a liquid crystal material.

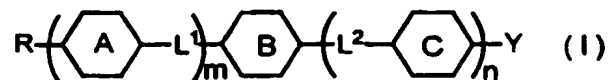
[続葉有]

WO 01/10803 A1



(57) 要約:

一般式(I)



で表される新規化合物及びそれを含有するネマチック液晶組成物。一般式(I)で表される化合物は、実施例に示したように工業的にも極めて容易に製造でき、ネマチック液晶として現在汎用されている母体液晶との相溶性に優れており、低温における結晶の析出が少ない特性を有している。しかも、その母体液晶に少量添加することにより、液晶材料の諸特性を悪化させることなく低温における液晶温度範囲を効果的に拡大する効果を有する。従って、広い動作温度範囲が要求される各種液晶表示素子に適しており、液晶材料として非常に有用である。

## 明 細 書

## 縮合環化合物

## 技術分野

本発明は電気光学的液晶表示材料として有用な新規縮合環化合物及び液晶組成物更に、それを用いた液晶ディスプレイに関する。

## 背景技術

液晶表示素子は、電卓のディスプレイとして登場して以来、コンピュータの開発と歩みを同じくして、TN(Twisted Nematic)モードでは達成できなかった大表示容量化をSTN(Supertwisted Nematic)モードにより果たし、コンピュータと人とのインターフェースとして広く普及してきた。また、各画素に薄膜トランジスタをつけたアクティブマトリクス液晶表示素子(AM-LCD)は、CRTにも代替できる高画質を備え、フラット化・省エネルギー化の後押しを受けて、もっとも将来性のあるディスプレイとして期待されている。

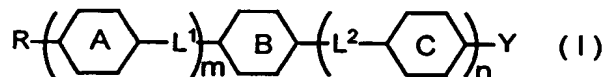
近年携帯を目的としたノート型コンピュータの需要が高まり、特にこれらの用途に使用されるSTN-LCD及びAM-LCDには、戸外での使用にも耐える特性が求められている。このため、高温でのコントラストに優れ、低温での結晶析出やスメクチック相の発現が見られず、UV光・太陽光暴露下に放置されても、コントラストの低下や表示不良がみられない特性が強く求められていたが、従来の液晶化合物及び液晶組成物は必ずしもこれらを満足するものではなかった。特に、低温での結晶析出の問題は深刻であり、析出を避けるためには、液晶化合物の添加量を少なくするしか無く、優れた特性を有する材料もその特性が十分生かされていない場合が多く、従来一般的に多用されている直環型の液晶化合物では解決のもっとも困難な課題であった。すなわち、直環型の液晶化合物では低いクリスタル(若しくはスメクチック)転移温度、高いネマチックーアイソトロピック転移温度、高い誘電率異方性、最適な弾性定数、複屈折を同時に満足する液晶化合物はなかった。

### 発明の開示

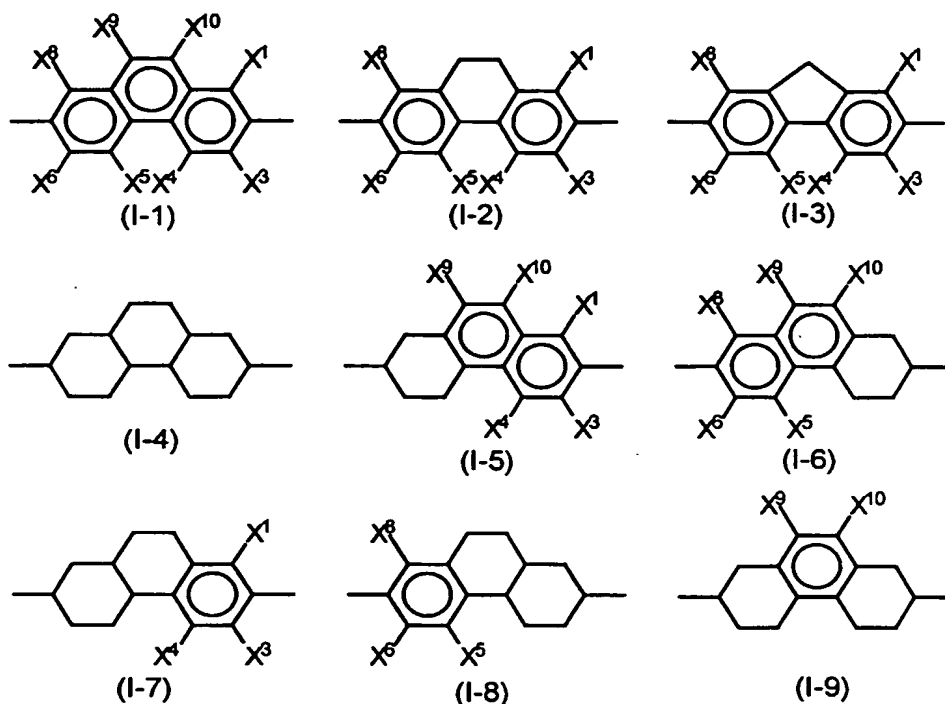
本発明が解決しようとする課題は、それを添加することによって、液晶相の温度範囲、特に低温における安定性を効果的に改善することの可能な化合物を提供することであり、またその化合物を用いて温度範囲が広い液晶組成物及び液晶表示素子を提供することにある。

本発明は、上記課題を解決するために、一般式(I)で表される縮合環化合物である新規化合物を提供する。

#### 発明1 一般式(I)



(式中、Rは炭素原子数1～16のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数3～16のアルケニルオキシ基、または炭素原子数1～10のアルコキシ基で置換された炭素原子数1～12のアルキル基を表し、これらはハロゲンで置換されていても良く、置換または分岐により不斉炭素が生じる場合光学活性であってもラセミ体であっても良い、環A及び環Cはそれぞれ独立的に、基中に存在する1個のCH<sub>2</sub>基または隣接していない2個以上のCH<sub>2</sub>基が-O-及びまたは-S-に置き換えられてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基、基中に存在する1個のCH基または隣接していない2個以上のCH基が-N=に置き換えられてもよい1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、トランス-デカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基もしくは1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらはシアノ基またはハロゲンで置換されていても良く、環Bは



のいずれかを表し、(式中、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 及び $X^{10}$ はそれぞれ独立的に水素原子、塩素原子もしくはフッ素原子を表すが、次の規則を満たす

1. (I-1)及び(I-2)において、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ もしくは $X^6$ の少なくとも一つがフッ素原子を表し、残りが水素原子を表す場合、 $X^1$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ もしくは $X^{10}$ の少なくとも一つが塩素原子もしくはフッ素原子を表し、
2. (I-1)及び(I-2)において、 $X^1$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ もしくは $X^{10}$ の少なくとも一つがフッ素原子を表し、残りが水素原子を表す場合、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ もしくは $X^6$ の少なくとも一つが塩素原子もしくはフッ素原子を表し、
3. (I-3)～(I-9)において環中の水素原子はシアノ基またはハロゲンで置換されていても良い。 $L^1$ 及び $L^2$ はそれぞれ独立的に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ もしくは単結合を表し、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立的に0、1もしくは2を表すが、 $m+n\leq 2$ であり、 $m$ もしくは $n$ が2を表す場合、存在する $L^1$ もしくは $L^2$ の少なくとも一つは単結合を表し、 $Y$ は水素原子、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、

3,3,3-トリフルオロエトキシ基、シアノ基、炭素原子数1～16の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～16の直鎖状アルケニル基、炭素原子数1～12の直鎖状アルキルオキシ基もしくは炭素原子数2～16の直鎖状アルケニルオキシ基を表す、ただし、次の場合を除き、

1. 環Bが(I-2)を表し、m及びnが0を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基を表す場合
2. 環Bが(I-3)を表し、m及びnが0を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルコキシ基を表す場合
3. 環Bが(I-4)を表し、m及びnが0を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基及びシアノ基を表す場合
4. 環Bが(I-8)を表し、m及びnが0を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基を表す場合
5. 環Bが(I-4)を表し、mが0、nが1を表し、環Cが1,4-フェニレン基を表し、L<sup>2</sup>が-CO<sub>2</sub>-を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基、アルコキシ基及びシアノ基を表す場合
6. 環Bが(I-4)を表し、mが0、nが1を表し、環Cが1,4-フェニレン基を表し、L<sup>2</sup>が-OCO-を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルコキシ基を表す場合
7. 環Bが(I-2)を表し、mが0、nが1を表し、環Cが1,4-シクロヘキシレン基を表し、L<sup>2</sup>が-CO<sub>2</sub>-を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基を表す場合
8. 環Bが(I-1)を表し、X<sup>9</sup>及びX<sup>10</sup>がフッ素原子を表す場合
9. 環Bが(I-3)を表し、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>が同時にフッ素原子を表す場合

なお、略号の組み合わせで上記と等価な化合物も同様とする。)で表される縮合環化合物。

発明2 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明3 L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>がそれぞれ独立的に-OCO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-もしくは単結合を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明4 mが0、nが0もしくは1を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明5  $L^1$ 及び $L^2$ が単結合を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明6 環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-3)もしくは(I-4)を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明7 環Bが(I-1)もしくは(I-2)を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明8 環Bが(I-1)を表し、 $X^9$ 及び $X^{10}$ が水素原子を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明9 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明10 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)を表し、 $L^1$ 及び $L^2$ が単結合を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明11 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)を表し、 $m$ が0、 $n$ が1を表し、 $L^2$ が単結合を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明12 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)を表し、 $m$ が0、 $n$ が1を表し、 $L^2$ が単結合を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)を表す場合、 $X^9$ 及び $X^{10}$ が水素原子を表すことを特徴とする発明1記載の化合物。

発明13  $R$ が炭素原子数1~12の直鎖状アルキル基または炭素原子数2~12の直鎖状アルケニル基を表し、 $Y$ はフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメトキシ基、3,3,3-トリフルオロエトキシ基、シアノ基を表すことを特徴とする発明1~12記載の化合物。

発明14 発明1~13記載の化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物。

発明15 発明14記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

発明16 発明14記載の液晶組成物を用いたアクティブマトリックス駆動液晶表示素子。

発明17 発明14記載の液晶組成物を用いた超ねじれネマチック液晶表示素子。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する、本発明において提供する一般式(I)の化合物は以下の形態が好ましい。

一般式(I)において、Rは炭素原子数1～16のアルキル基もしくはアルコキシル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数3～16のアルケニルオキシ基、または炭素原子数1～10のアルコキシル基で置換された炭素原子数1～12のアルキル基を表すが、具体例としては、アルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基の直鎖型飽和アルキル基、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,2-ジメチルペンチル基、1,3-ジメチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1,2-ジメチルヘキシル基、1,3-ジメチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、1,2-ジメチルヘプチル基、1,3-ジメチルヘプチル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、7-メチルオクチル基、1,2-ジメチルオクチル基、1,3-ジメチルオクチル基、1-メチルノニル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチルノニル基、8-メチルノニル基、1,2-ジメチルノニル基、1,3-ジメチルノニル基、1-メチルデシル基、2-メチルデシル基、3-メチルデ



シル基、1,2-ジメチルデシル基、1,3-ジメチルデシル基、1-メチルウンデシル基、2-メチルウンデシル基、3-メチルウンデシル基、1,2-ジメチルウンデシル基、1,3-ジメチルウンデシル基、1-メチルドデシル基、2-メチルドデシル基、3-メチルドデシル基、1,2-ジメチルドデシル基、1,3-ジメチルドデシル基、1-メチルトリデシル基、2-メチルトリデシル基、3-メチルトリデシル基、1,2-ジメチルトリデシル基、1,3-ジメチルトリデシル基等の分岐型飽和アルキル基が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピロキシ基、ブチロキシ基、ペンチロキシ基、ヘキシロキシ基、ペプチロキシ基、オクチロキシ基、ノニロキシ基、デシロキシ基、ウンデシロキシ基、ドデシロキシ基、トリデシロキシ基、テトラデシロキシ基、ペンタデシロキシ基、ヘキサデシロキシ基、ヘプタデシロキシ基、オクタデシロキシ基、ノナデシロキシ基、エイコシロキシ基等の直鎖型飽和アルコキシ基、イソプロピロキシ基、イソブチロキシ基、1-メチルプロピロキシ基、1,2-ジメチルプロピロキシ基、1-メチルブチロキシ基、2-メチルブチロキシ基、3-メチルブチロキシ基、1,2-ジメチルブチロキシ基、1,3-ジメチルブチロキシ基、2,3-ジメチルブチロキシ基、1-メチルペンチロキシ基、2-メチルペンチロキシ基、3-メチルペンチロキシ基、4-メチルペンチロキシ基、1,2-ジメチルペンチロキシ基、1,3-ジメチルペンチロキシ基、1-メチルヘキシロキシ基、2-メチルヘキシロキシ基、3-メチルヘキシロキシ基、4-メチルヘキシロキシ基、5-メチルヘキシロキシ基、1,2-ジメチルヘキシロキシ基、1,3-ジメチルヘキシロキシ基、1-メチルヘプチロキシ基、2-メチルヘプチロキシ基、3-メチルヘプチロキシ基、4-メチルヘプチロキシ基、5-メチルヘプチロキシ基、6-メチルヘプチロキシ基、1,2-ジメチルヘプチロキシ基、1,3-ジメチルヘプチロキシ基、1-メチルオクチロキシ基、2-メチルオクチロキシ基、3-メチルオクチロキシ基、4-メチルオクチロキシ基、5-メチルオクチロキシ基、6-メチルオクチロキシ基、7-メチルオクチロキシ基、1,2-ジメチルオクチロキシ基、1,3-ジメチルオクチロキシ基、1-メチルノニロキシ基、2-メチルノニロキシ基、3-メチルノニロキシ基、4-メチルノニロキシ基、5-メチルノニロキシ基、6-メチルノニロキシ基、7-メチルノニロキシ基、8-メチルノニロキシ基、1,2-ジメチルノニロキシ基、1,3-ジメチルノニロキシ基、1-メチルデシロキシ基、2-メチルデシロキシ基、3-メチルデシロキシ基、1,2-ジメチルデシロキシ基、1,3-ジメチル

デシロキシ基、1-メチルウンデシロキシ基、2-メチルウンデシロキシ基、3-メチルウンデシロキシ基、1,2-ジメチルウンデシロキシ基、1,3-ジメチルウンデシロキシ基、1-メチルドデシロキシ基、2-メチルドデシロキシ基、3-メチルドデシロキシ基、1,2-ジメチルドデシロキシ基、1,3-ジメチルドデシロキシ基、1-メチルトリデシロキシ基、2-メチルトリデシロキシ基、3-メチルトリデシロキシ基、1,2-ジメチルトリデシロキシ基、1,3-ジメチルトリデシロキシ基等の分岐型飽和アルコキシ基が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、トランス-1-プロペニル基、2-プロペニル基、トランス-1-ブテニル基、トランス-2-ブテニル基、3-ブテニル基、トランス-1-ペンテニル基、トランス-2-ペンテニル基、トランス-3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、トランス-1-ヘキセニル基、トランス-2-ヘキセニル基、トランス-3-ヘキセニル基、トランス-4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、トランス-1-ヘプテニル基、トランス-2-ヘプテニル基、トランス-3-ヘプテニル基、トランス-4-ヘプテニル基、トランス-5-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、トランス-1-オクテニル基、トランス-2-オクテニル基、トランス-3-オクテニル基、トランス-4-オクテニル基、トランス-5-オクテニル基、トランス-6-オクテニル基、7-オクテニル基、トランス-1-ノネニル基、8-ノネニル基、トランス-1-デセニル基、9-デセニル基、トランス-1-ウンデセニル基、10-ウンデセニル基、トランス-1-ドデセニル基、11-ドデセニル基等が挙げられる。アルケニルオキシ基としては、ビニロキシ基、トランス-1-プロペニロキシ基、2-プロペニロキシ基、トランス-1-ブテニロキシ基、トランス-2-ブテニロキシ基、3-ブテニロキシ基、トランス-1-ペンテニロキシ基、トランス-2-ペンテニロキシ基、トランス-3-ペンテニロキシ基、4-ペンテニロキシ基、トランス-1-ヘキセニロキシ基、トランス-2-ヘキセニロキシ基、トランス-3-ヘキセニロキシ基、トランス-4-ヘキセニロキシ基、5-ヘキセニロキシ基、トランス-1-ヘプテニロキシ基、トランス-2-ヘプテニロキシ基、トランス-3-ヘプテニロキシ基、トランス-4-ヘプテニロキシ基、トランス-5-ヘプテニロキシ基、6-ヘプテニロキシ基、トランス-1-オクテニロキシ基、トランス-2-オクテニロキシ基、トランス-3-オクテニロキシ基、トランス-4-オクテニロキシ基、トランス-5-オクテニロキシ基、トランス-6-オクテニロキシ基、7-オクテニロキシ基、トランス-1-ノネニロキシ基、8-ノネニロキシ基、トランス-1-デセニロキシ基、9-デセニロキシ基、

トランス-1-ウンデセニロキシ基、10-ウンデセニロキシ基、トランス-1-ドデセニロキシ基、11-ドデセニロキシ基等が挙げられる。また、これらの基は、炭素原子数1~10のアルコキシル基、ハロゲン原子等の置換基を有しても良く、ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチルオキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基、ヘプチルオキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-ペンチルオキシエチル基、1-ヘキシルオキシエチル基、1-ヘプチルオキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-プロポキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-ペンチルオキシエチル基、2-ヘキシルオキシエチル基、2-ヘプチルオキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシプロピル基、1-ブトキシプロピル基、1-ペンチルオキシプロピル基、1-ヘキシルオキシプロピル基、1-ヘプチルオキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、2-エトキシプロピル基、2-プロポキシプロピル基、2-ブトキシプロピル基、2-ペンチルオキシプロピル基、2-ヘキシルオキシプロピル基、2-ヘプチルオキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-プロポキシプロピル基、3-ブトキシプロピル基、3-ペンチルオキシプロピル基、3-ヘキシルオキシプロピル基、3-ヘプチルオキシプロピル基、4-メトキシブチル基、4-エトキシブチル基、4-プロポキシブチル基、4-ブトキシブチル基、4-ペンチルオキシブチル基、4-ヘキシルオキシブチル基、4-ヘプチルオキシブチル基、5-メトキシペンチル基、5-エトキシペンチル基、5-プロポキシペンチル基、5-ブトキシペンチル基、5-ペンチルオキシペンチル基、5-ヘキシルオキシペンチル基、5-ヘプチルオキシペンチル基、6-メトキシヘキシル基、6-エトキシヘキシル基、6-プロポキシヘキシル基、6-ブトキシヘキシル基、6-ペンチルオキシヘキシル基、6-ヘキシルオキシヘキシル基、6-ヘプチルオキシヘキシル基等のアルコキシル基置換アルキル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、1-フルオロプロピル基、3,3-ジフルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-

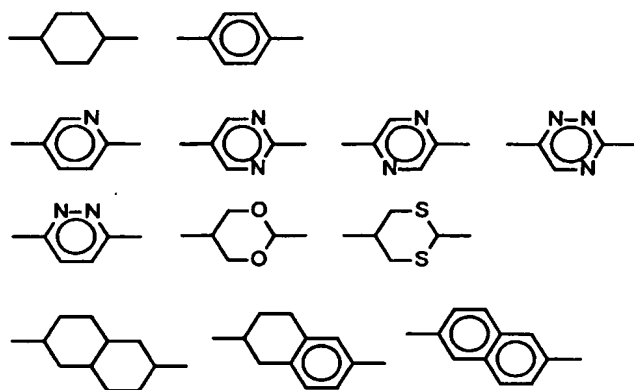
ペンタフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル基、4-フルオロブチル基、3-フルオロブチル基、2-フルオロブチル基、1-フルオロブチル基、4,4-ジフルオロブチル基、4,4,4-トリフルオロブチル基、3,3,4,4-テトラフルオロブチル基、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、5-フルオロペンチル基、4-フルオロペンチル基、3-フルオロペンチル基、2-フルオロペンチル基、1-フルオロペンチル基、5,5-ジフルオロペンチル基、5,5,5-トリフルオロペンチル基、4,4,5,5-テトラフルオロペンチル基、4,4,5,5,5-ペンタフルオロペンチル基、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロペンチル基、6-フルオロヘキシル基、5-フルオロヘキシル基、4-フルオロヘキシル基、3-フルオロヘキシル基、2-フルオロヘキシル基、1-フルオロヘキシル基、6,6-ジフルオロヘキシル基、6,6,6-トリフルオロヘキシル基、5,5,6,6,6-ペンタフルオロヘキシル基、4,4,5,5,6,6,6-ヘプタフルオロヘキシル基、7-フルオロヘプチル基、6-フルオロヘプチル基、5-フルオロヘプチル基、4-フルオロヘプチル基、3-フルオロヘプチル基、2-フルオロヘプチル基、1-フルオロヘプチル基、7,7-ジフルオロヘプチル基、7,7,7-トリフルオロヘプチル基、6,6,7,7-テトラフルオロヘプチル基、6,6,7,7,7-ペンタフルオロヘプチル基、5,5,6,6,7,7,7-ヘプタフルオロヘプチル基、8-フルオロオクチル基、7-フルオロオクチル基、6-フルオロオクチル基、5-フルオロオクチル基、4-フルオロオクチル基、3-フルオロオクチル基、2-フルオロオクチル基、1-フルオロオクチル基、8,8-ジフルオロオクチル基、8,8,8-トリフルオロオクチル基、7,7,8,8-テトラフルオロオクチル基、7,7,8,8,8-ペンタフルオロオクチル基、6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロオクチル基等のフッ素置換アルキル基が挙げられる。炭素原子数1~12の直鎖状アルキル基もしくは炭素原子数2~12の直鎖状アルケニル基が好ましく、炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基もしくは炭素原子数2~7の直鎖状アルケニル基がより好ましく、直鎖状アルケニル基の場合以下の構造が特に好ましい。



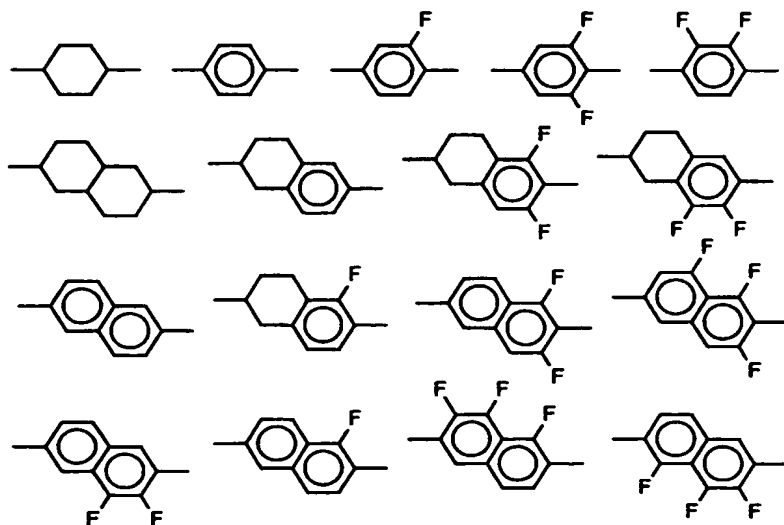
(構造式は右端で環に連結しているものとする。)

環A及び環Bはそれぞれ独立的に、基中に存在する1個のCH<sub>2</sub>基または隣接していない2個以上のCH<sub>2</sub>基が-O-及びまたは-S-に置き換えられてもよいトランス-1,4-

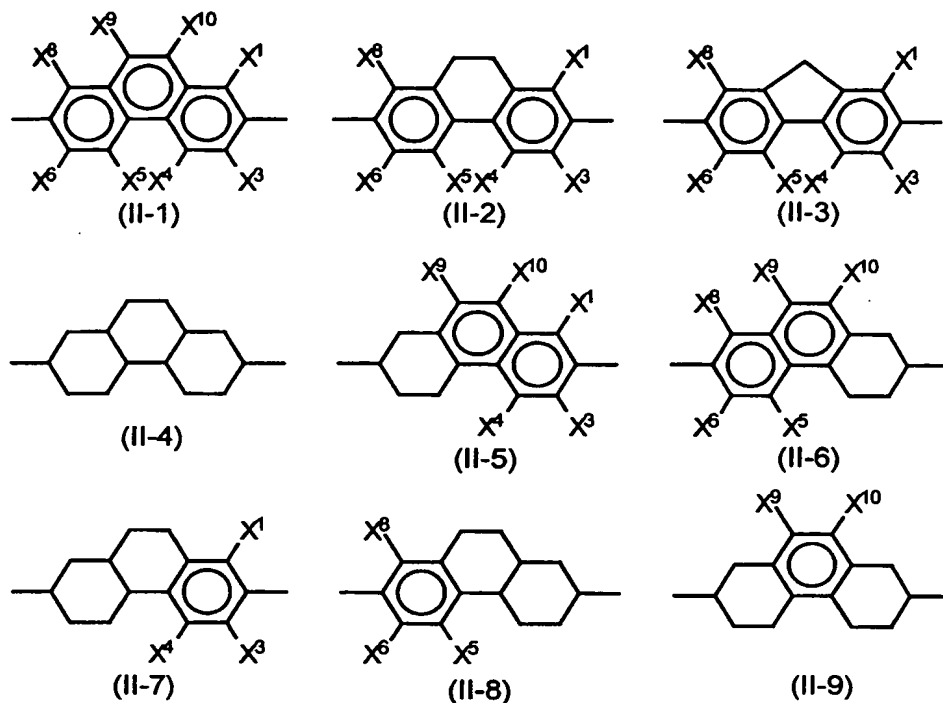
シクロヘキシレン基、基中に存在する1個のCH基または隣接していない2個以上のCH基が-N=に置き換えられてもよい1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-ビスクロ(2.2.2)オクチレン、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイルもしくは1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルを表すが、例えば下記のような基が挙げられる。



これらはシアノ基またはハロゲンで置換されていても良いが、ハロゲンで置換されていても良い1,4-フェニレン基、トランス-1,4-シクロヘキシレン基が好ましく、環Aにおいてはトランス-1,4-シクロヘキシレン基がより好ましく、環Cにおいては1,4-フェニレン基、トランス-1,4-シクロヘキシレン基がより好ましく、以下の構造が特に好ましい。



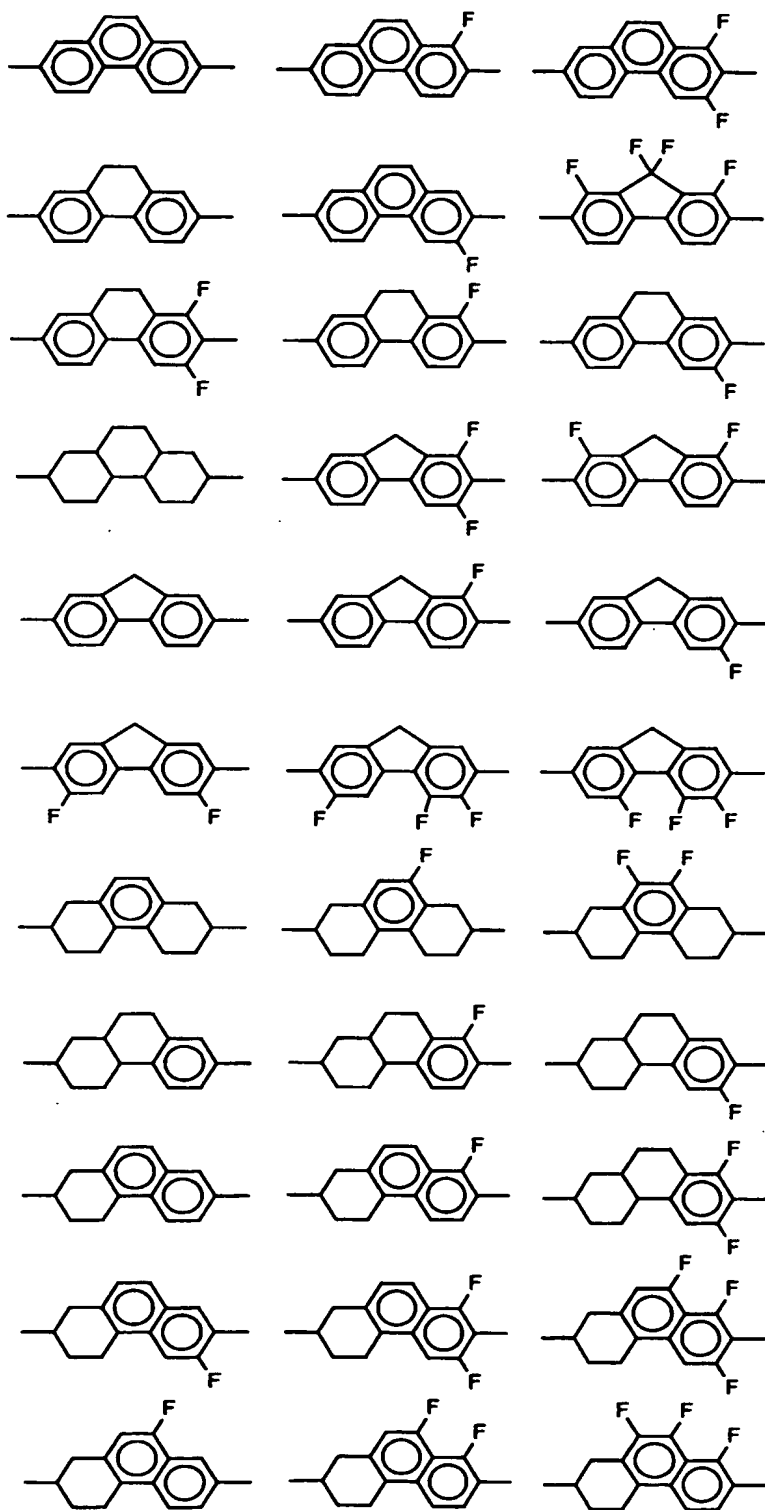
環Bは



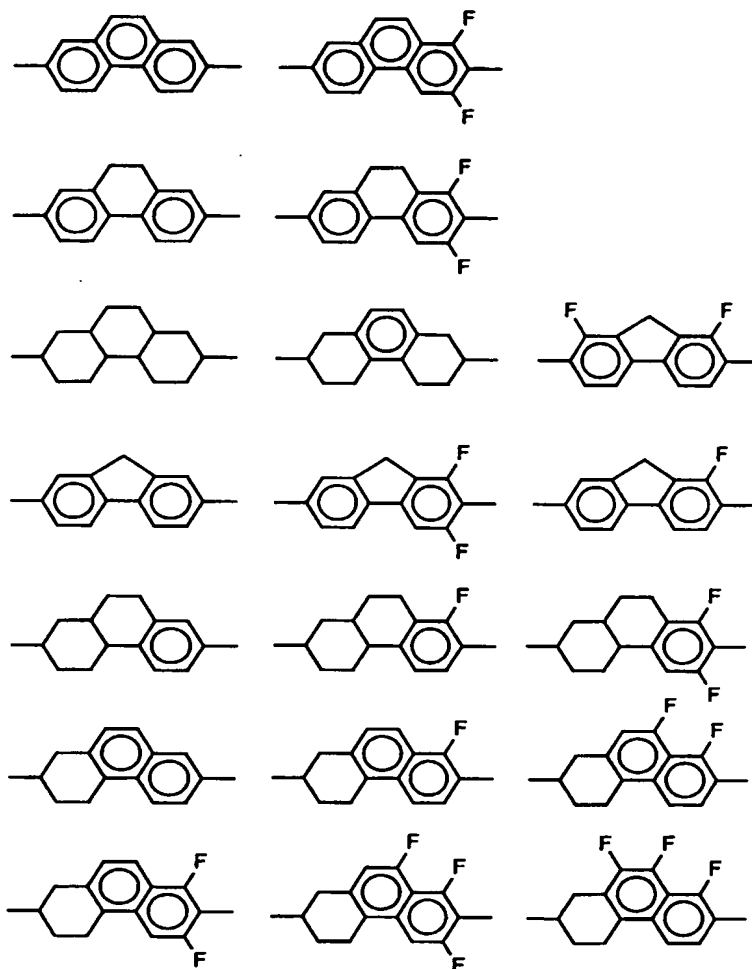
(式中、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 及び $X^{10}$ はそれぞれ独立的に水素原子、塩素原子もしくはフッ素原子を表すが、次の規則を満たす

1. (II-1)及び(II-2)において $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ もしくは $X^6$ の少なくとも一つがフッ素原子を表し、残りが水素原子を表す場合、 $X^1$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ もしくは $X^{10}$ の少なくとも一つが塩素原子もしくはフッ素原子を表し、
2. (II-1)及び(II-2)において $X^1$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ もしくは $X^{10}$ の少なくとも一つがフッ素原子を表し、残りが水素原子を表す場合、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ もしくは $X^6$ の少なくとも一つが塩素原子もしくはフッ素原子を表し、

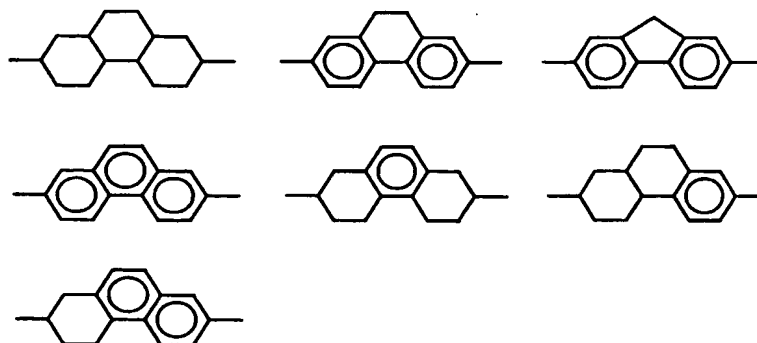
(II-3)～(II-9)において環中の水素原子はシアノ基またはハロゲンで置換されていても良い。)のいずれかを表すが、



が好ましく、



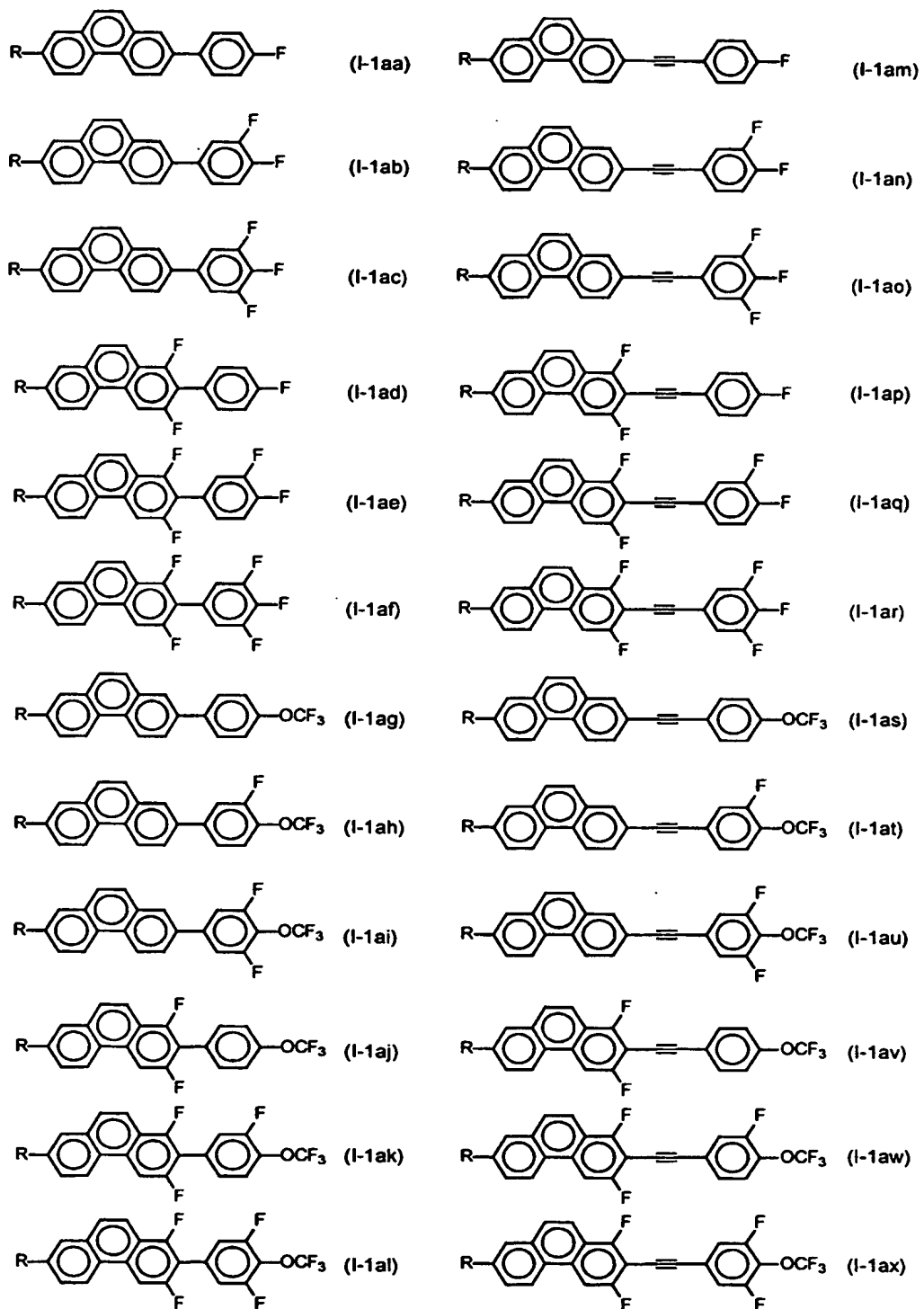
がより好ましく、

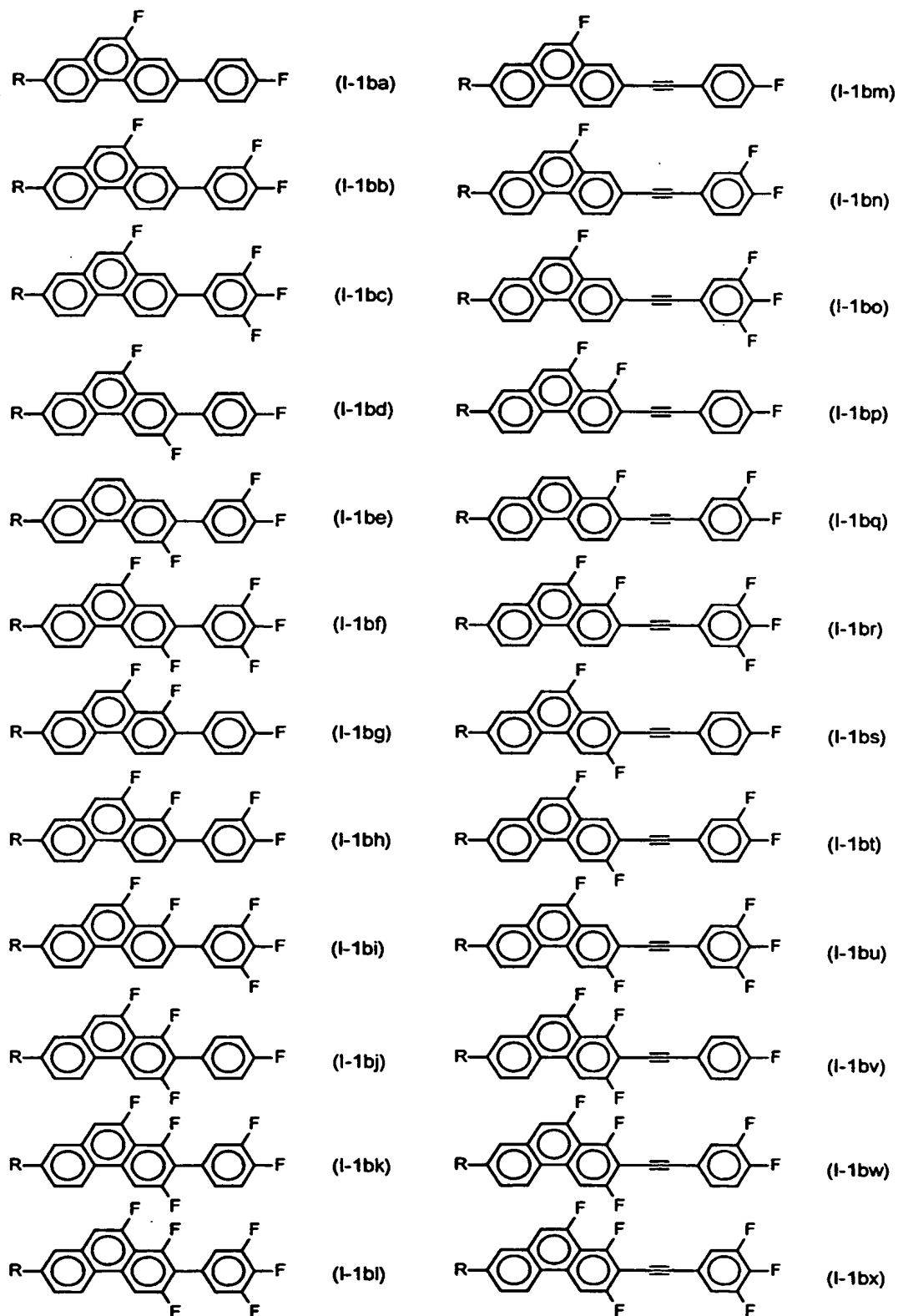


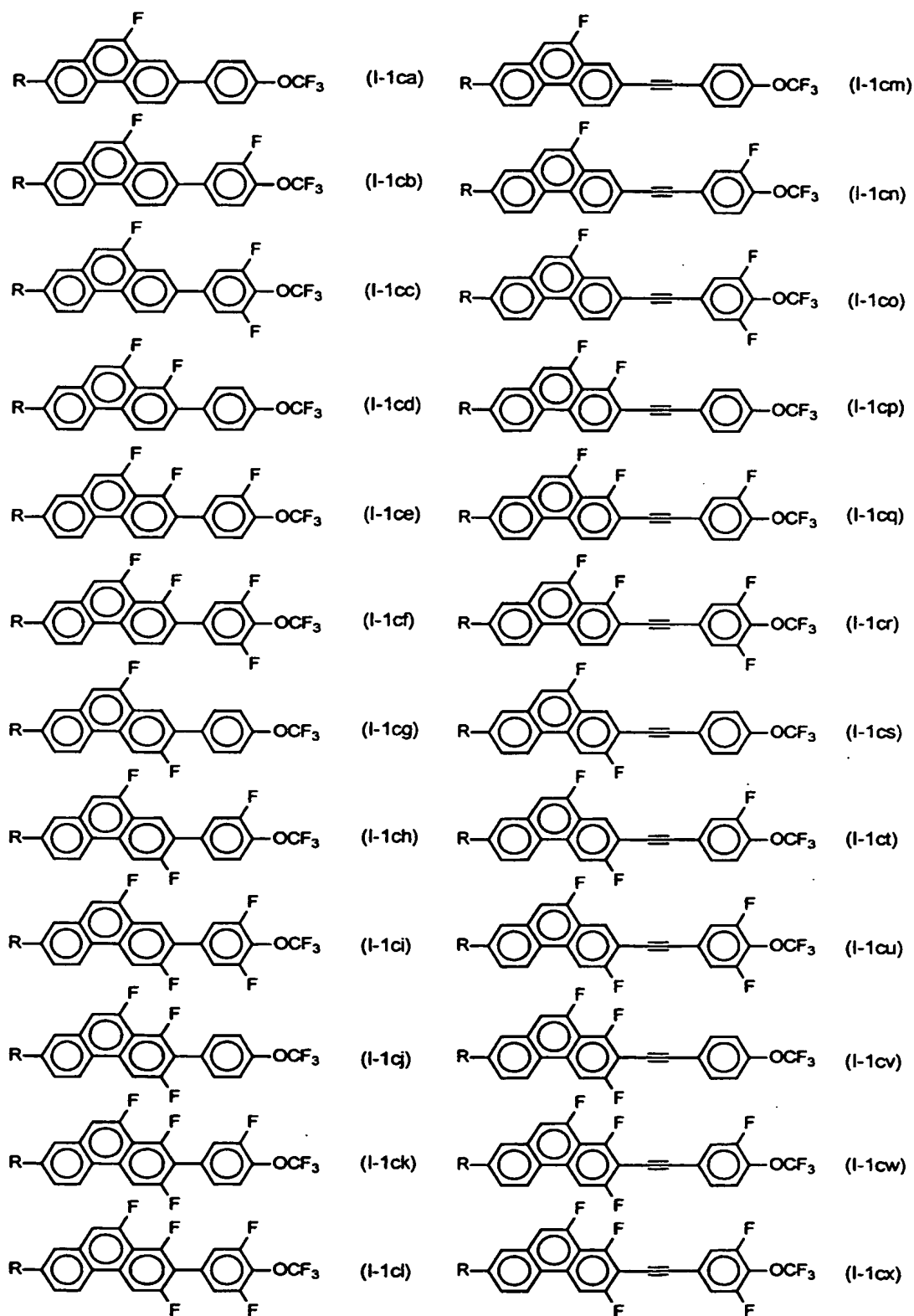
が特に好ましい。L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>はそれぞれ独立的に-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-C≡C-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-CF=CF-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-CO<sub>2</sub>-、-OCO-、-CH=N-N=CH-、-CH=

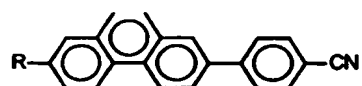


CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-もしくは単結合を表すが、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -C≡C-もしくは単結合が好ましく、単結合が特に好ましい。m及びnはそれぞれ独立的に0、1もしくは2を表し、m+n≤2であるが、m及びnが0を表すか、mもしくはnのどちらか一つが1を表すことが好ましい。Yは水素原子、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロエトキシ基、シアノ基、炭素原子数1～12の直鎖状アルキル基、2～12の直鎖状アルケニル基、炭素原子数1～12の直鎖状アルキルオキシ基もしくは2～12の直鎖状アルケニルオキシ基を表すが、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロエトキシ基、シアノ基が好ましく、フッ素原子、トリフルオロメトキシ基、シアノ基がより好ましく、フッ素原子もしくはシアノ基が特に好ましい。上述のように一般式(I)の化合物はそのR、環A、環B、環C、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、m、n及びYの選択により非常に多種の化合物を包含しうるわけであるが、これらの中では以下の一般式(I-1a a)～(I-3hr)で表される各化合物が好ましい。

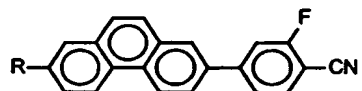




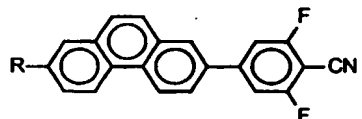




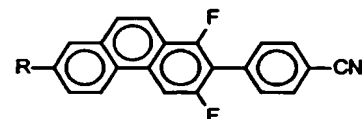
(I-1da)



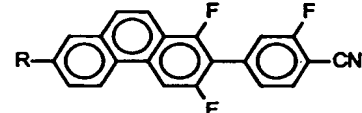
(I-1db)



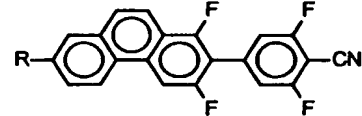
(I-1dc)



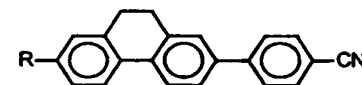
(I-1dd)



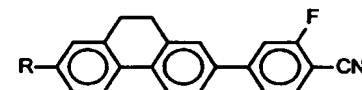
(I-1de)



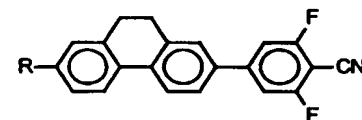
(I-1df)



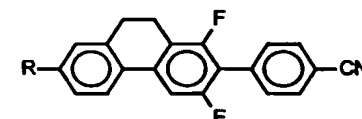
(I-1dg)



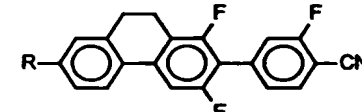
(I-1dh)



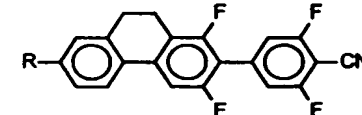
(I-1di)



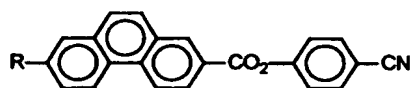
(I-1dj)



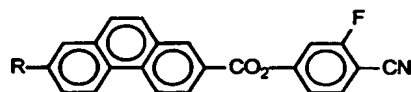
(I-1dk)



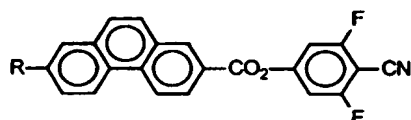
(I-1dl)



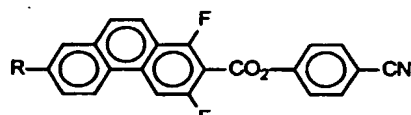
(I-1dm)



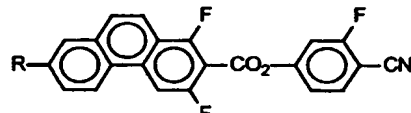
(I-1dn)



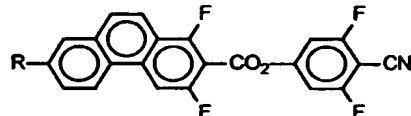
(I-1do)



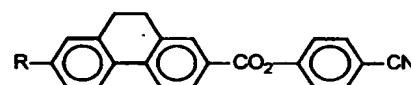
(I-1dp)



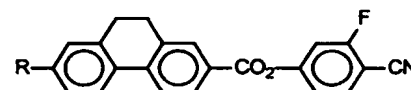
(I-1dq)



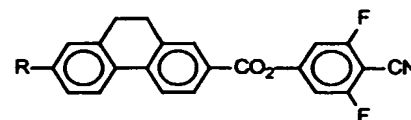
(I-1dr)



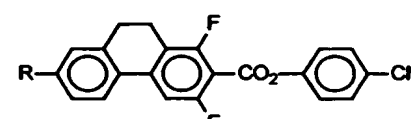
(I-1ds)



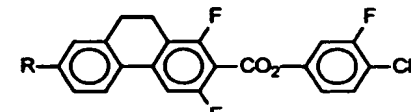
(I-1dt)



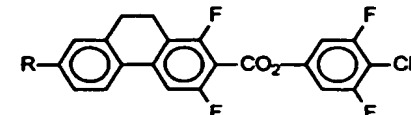
(I-1du)



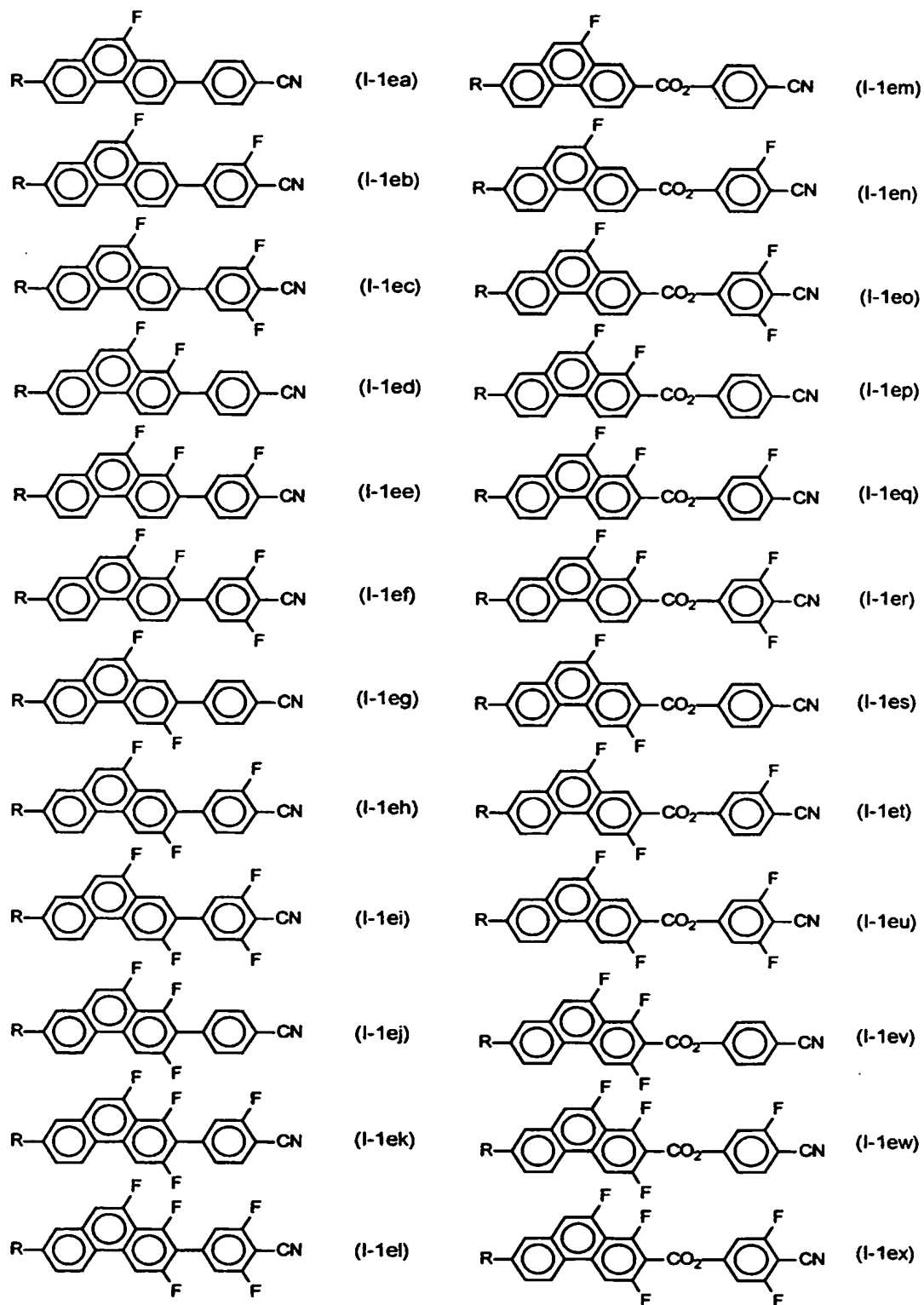
(I-1dv)

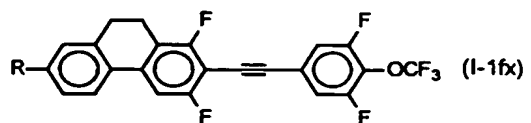
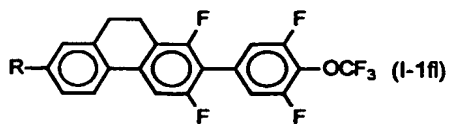
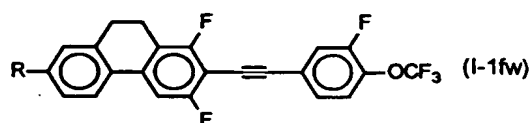
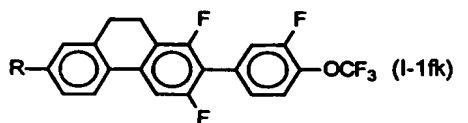
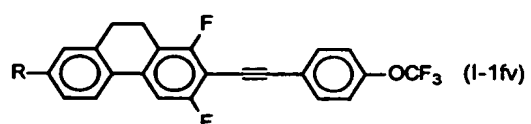
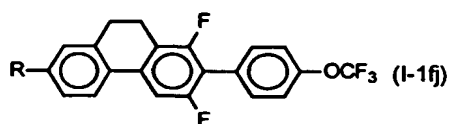
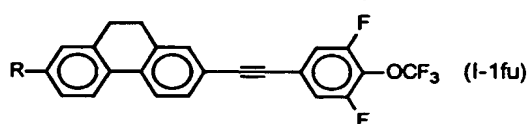
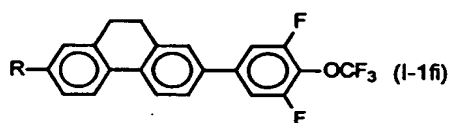
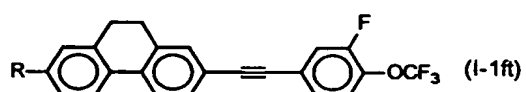
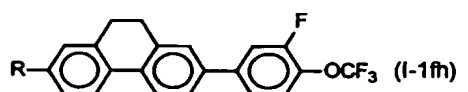
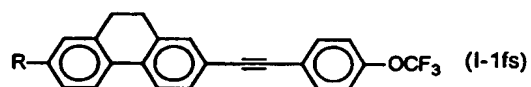
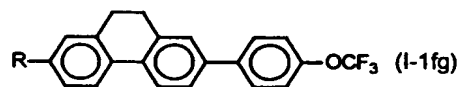
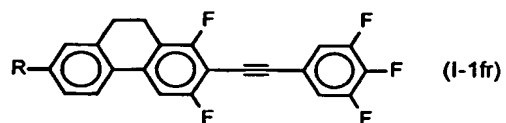
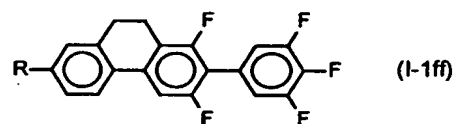
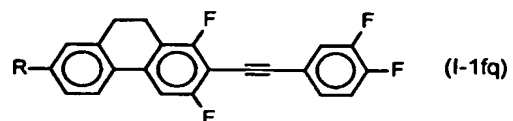
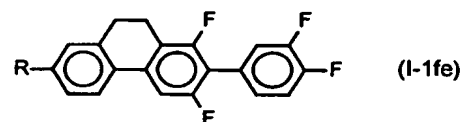
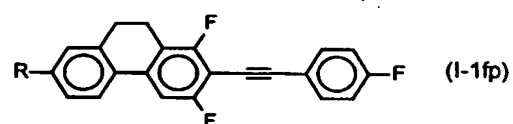
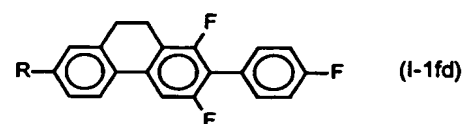
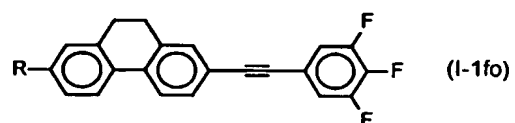
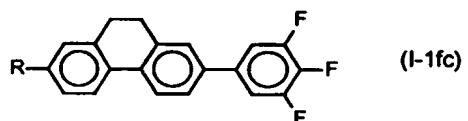
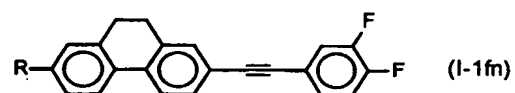
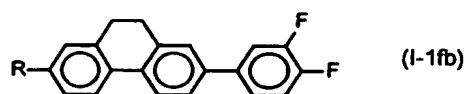
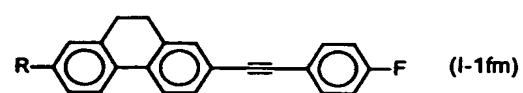
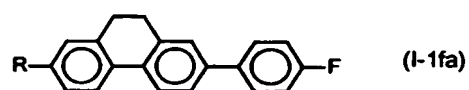


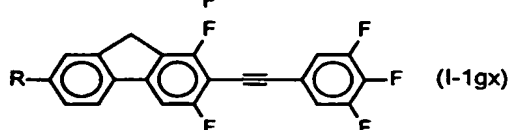
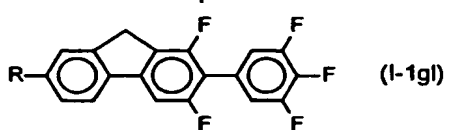
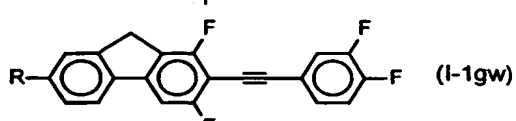
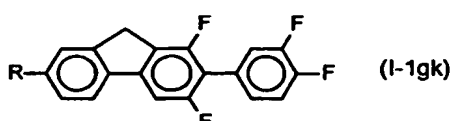
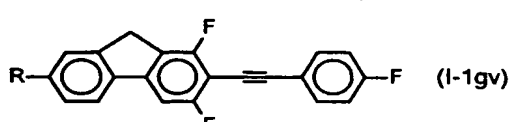
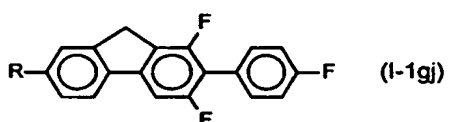
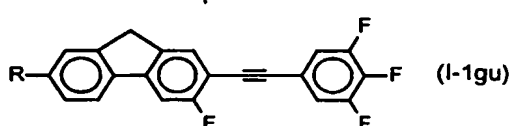
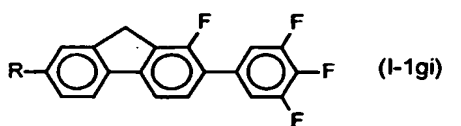
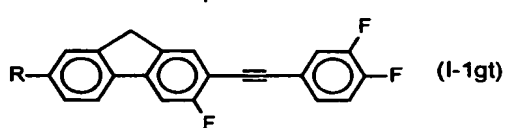
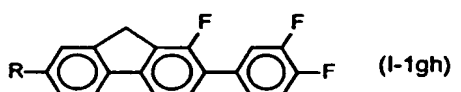
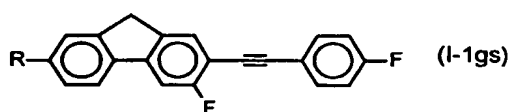
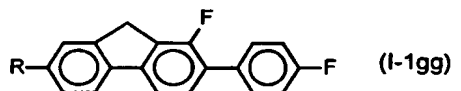
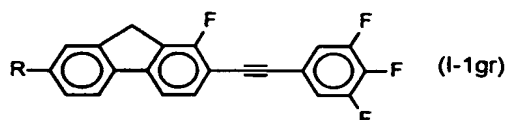
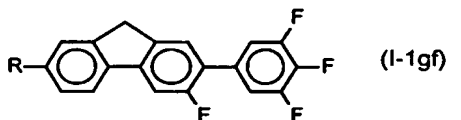
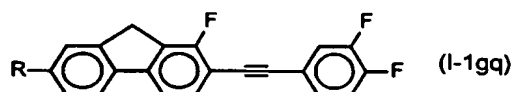
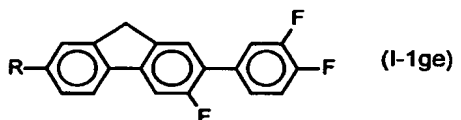
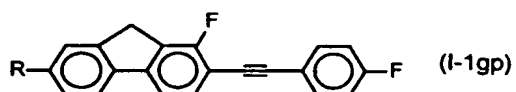
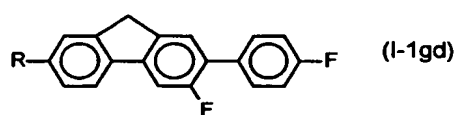
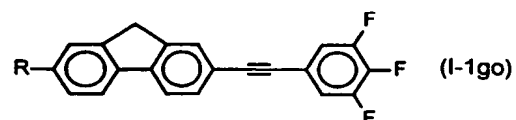
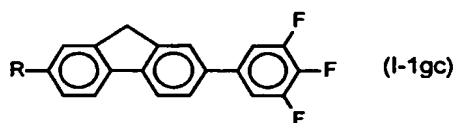
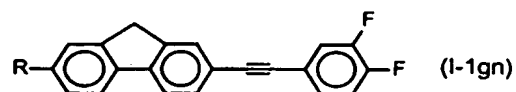
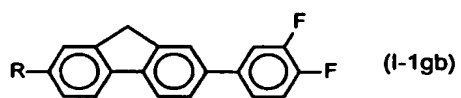
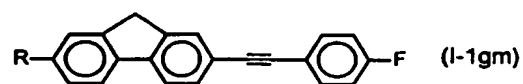
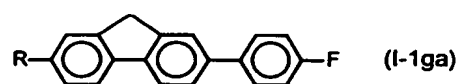
(I-1dw)



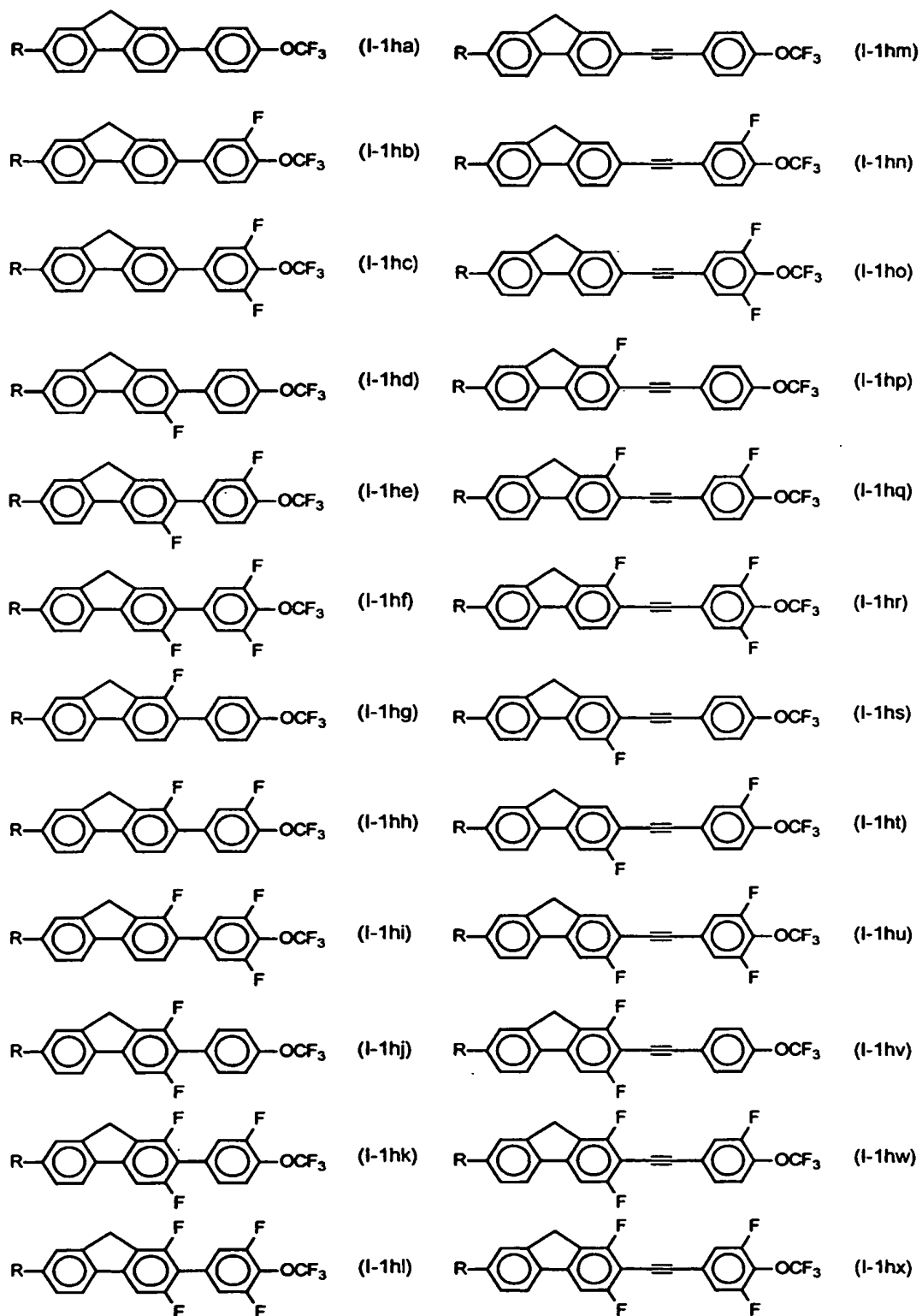
(I-1dx)

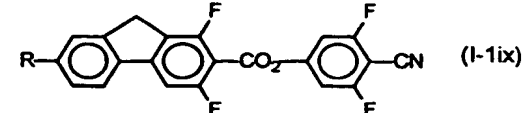
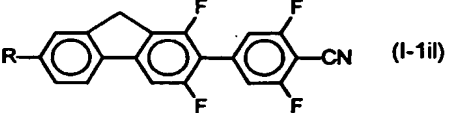
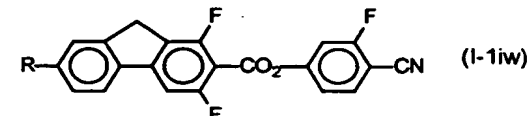
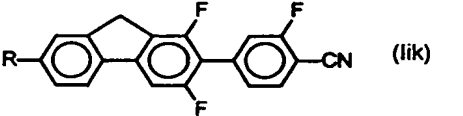
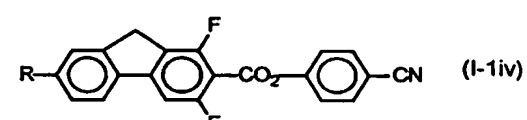
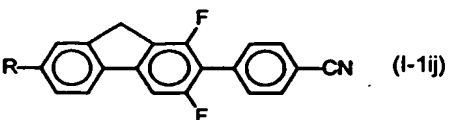
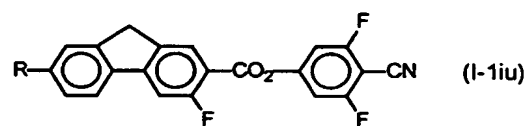
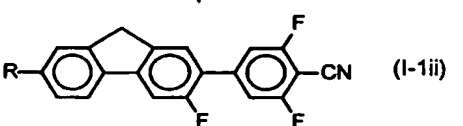
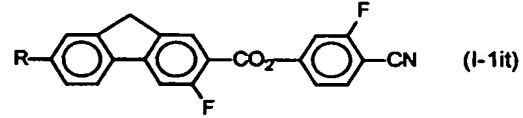
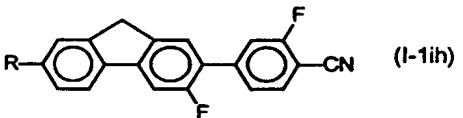
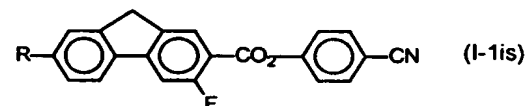
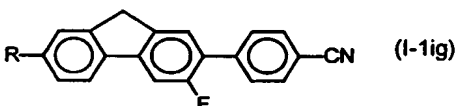
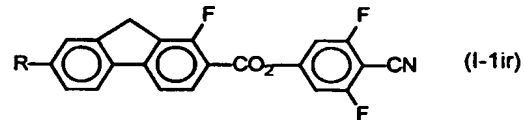
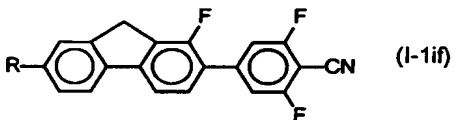
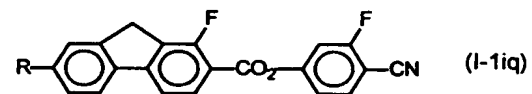
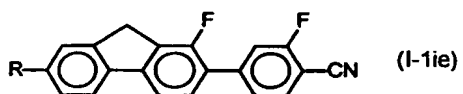
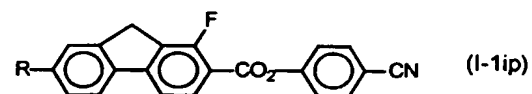
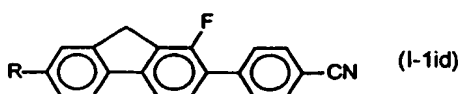
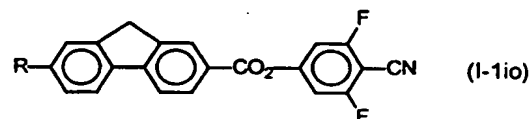
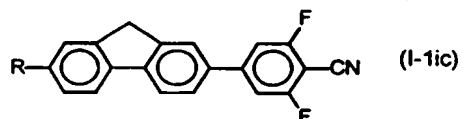
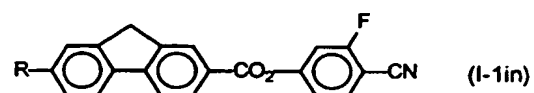
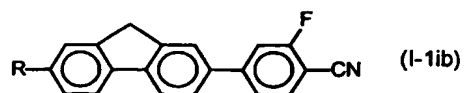
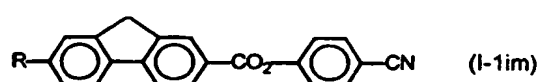
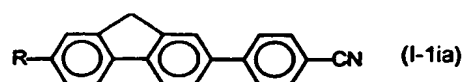


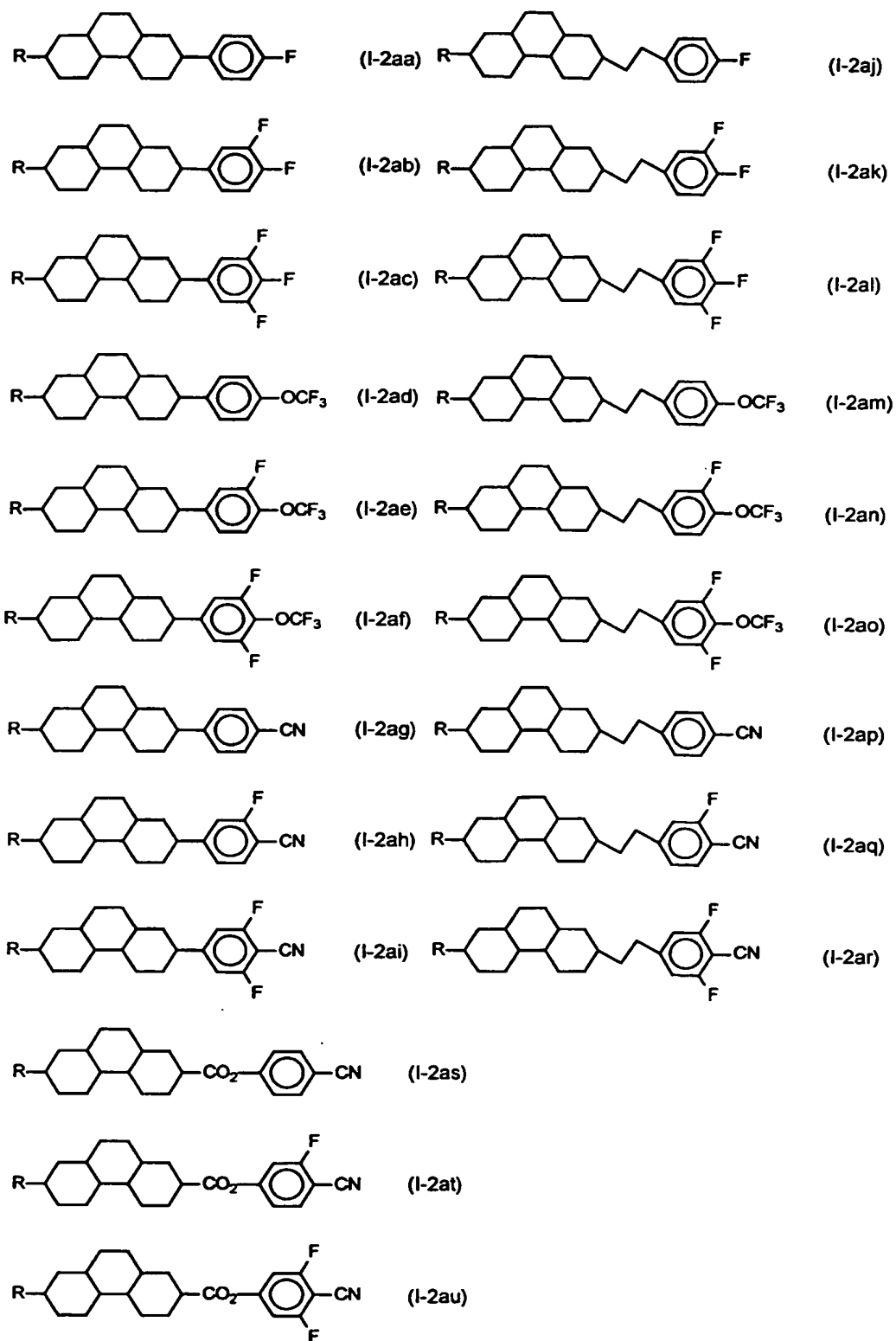


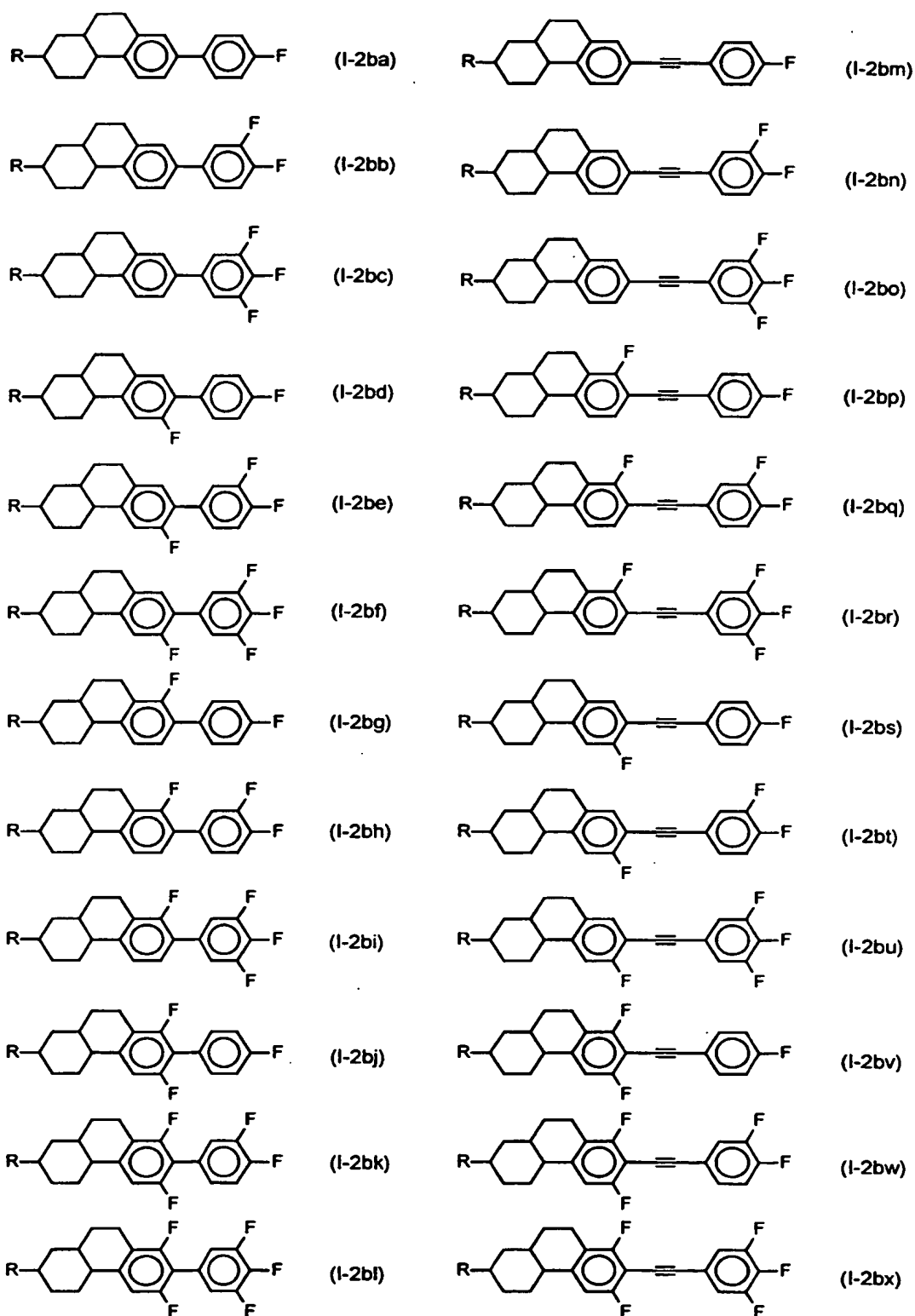


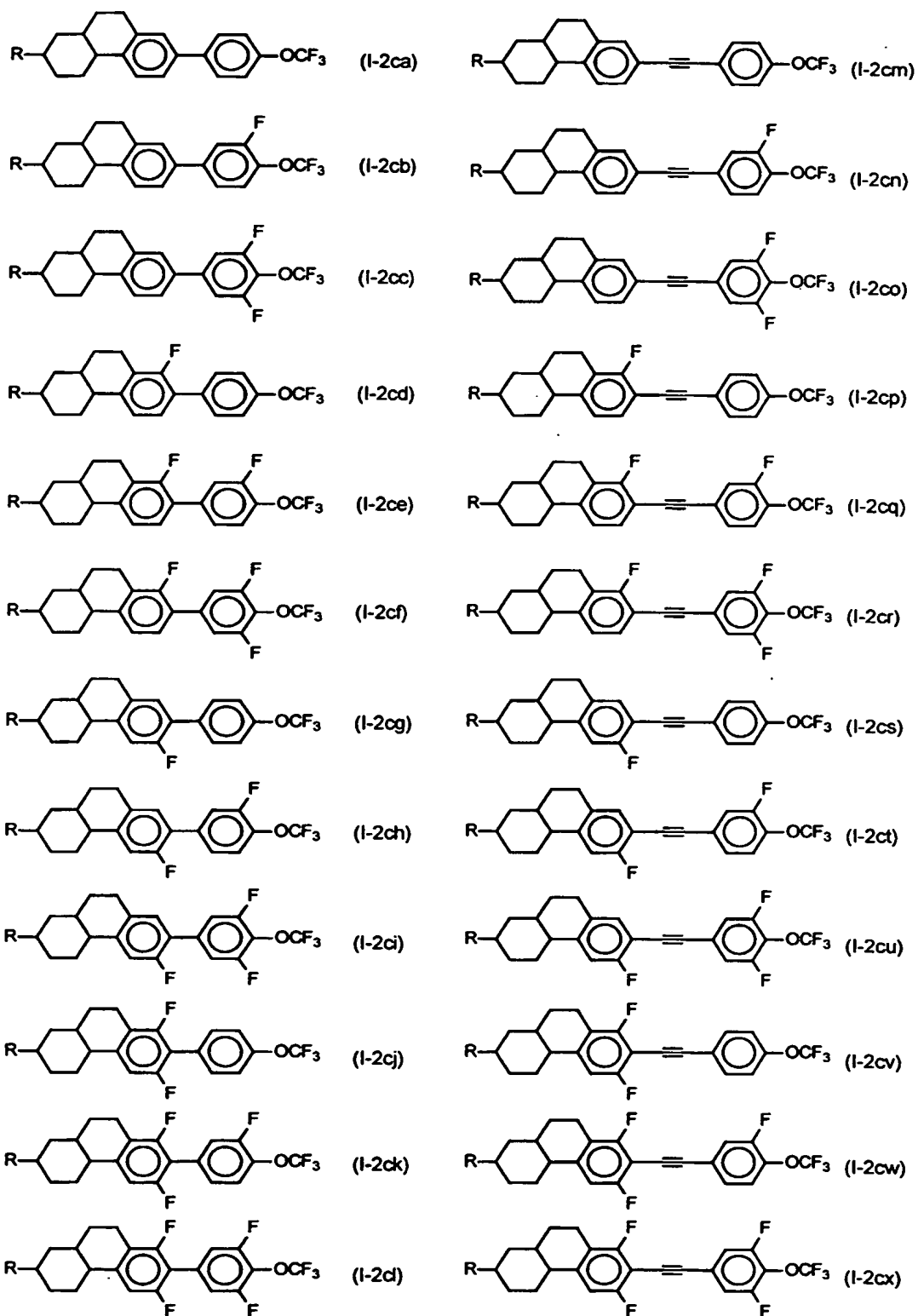


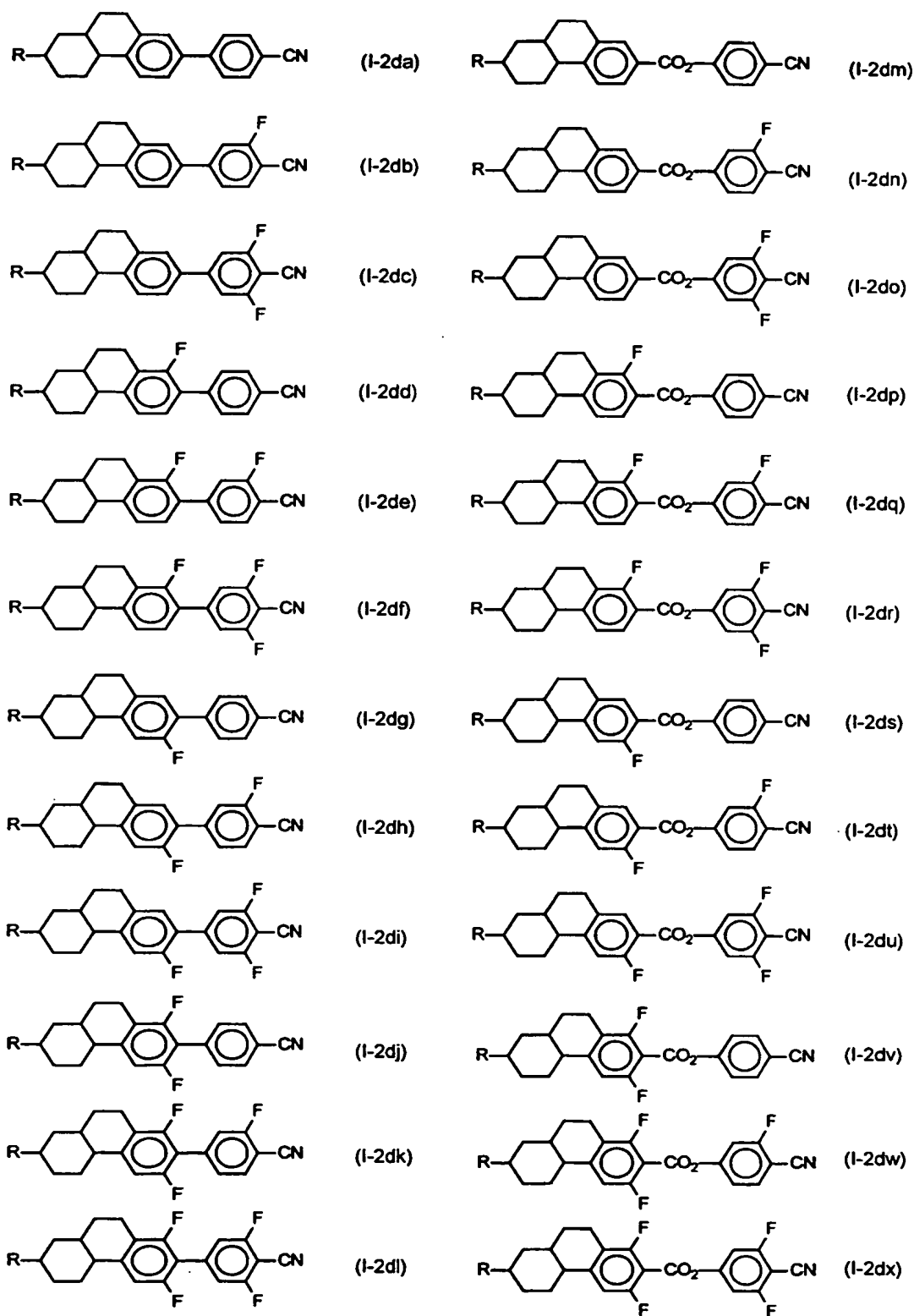


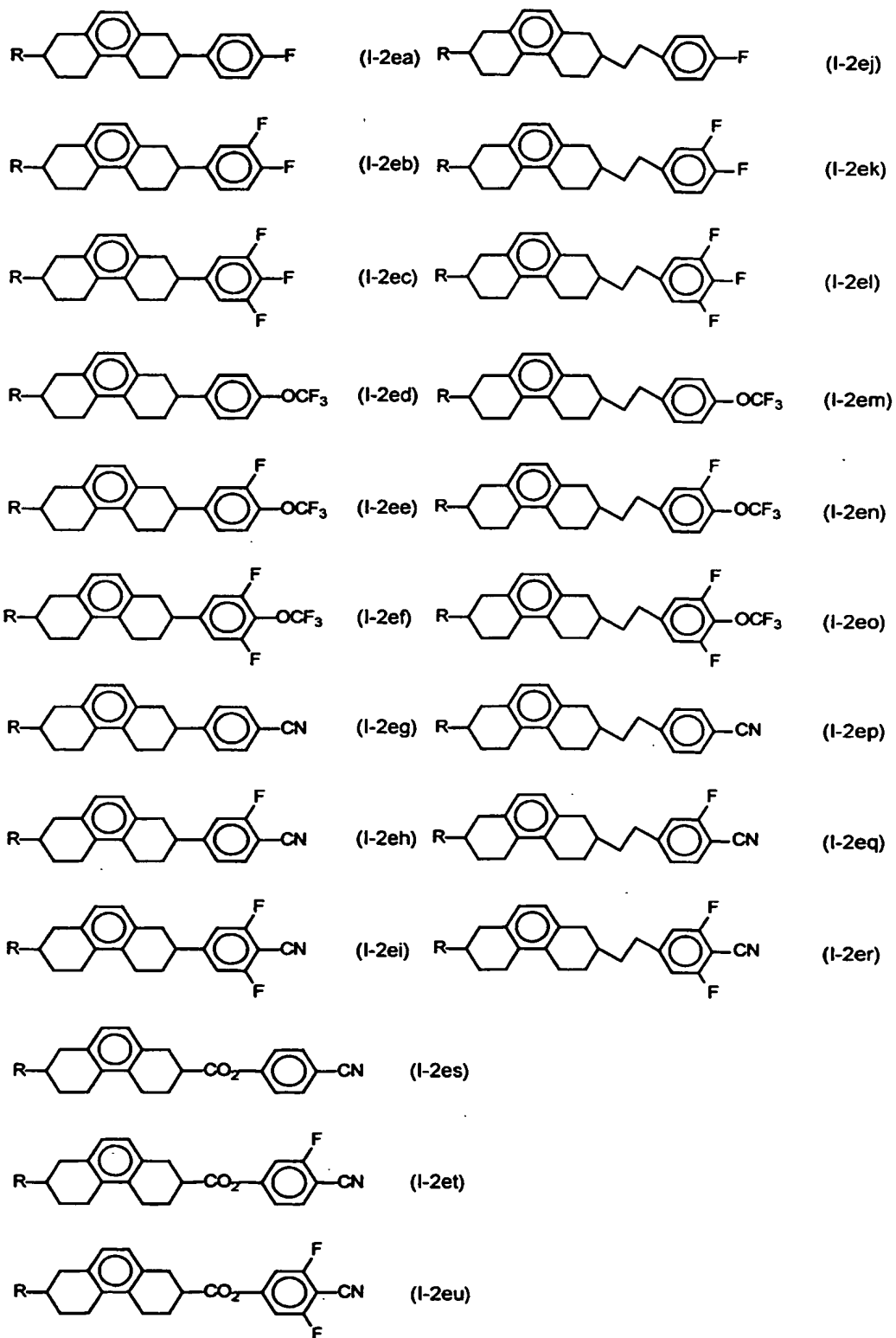


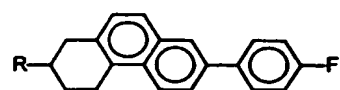




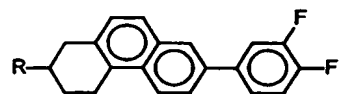




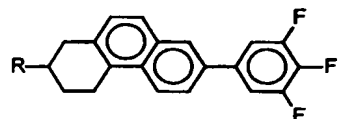




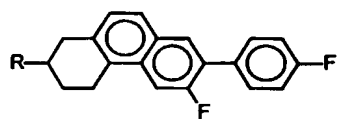
(I-2fa)



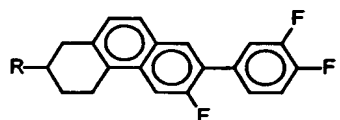
(I-2fb)



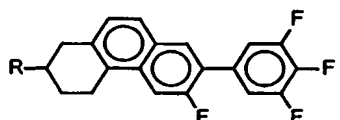
(I-2fc)



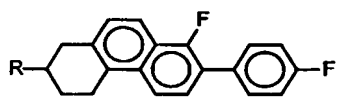
(I-2fd)



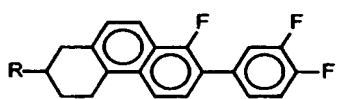
(I-2fe)



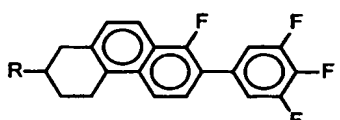
(I-2ff)



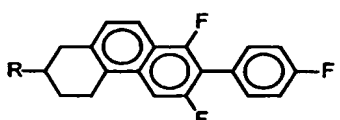
(I-2fg)



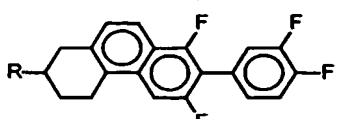
(I-2fh)



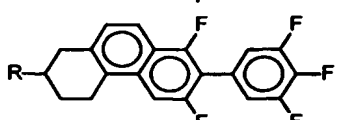
(I-2fi)



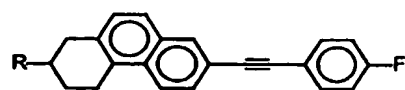
(I-2fj)



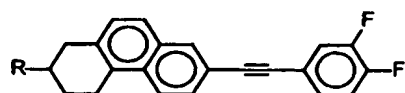
(I-2fk)



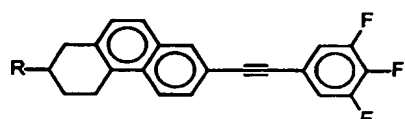
(I-2fl)



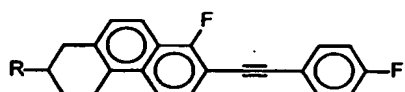
(I-2fm)



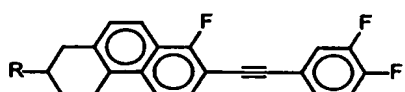
(I-2fn)



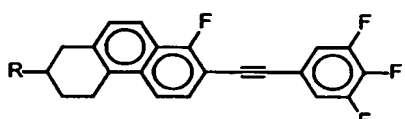
(I-2fo)



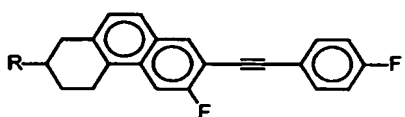
(I-2fp)



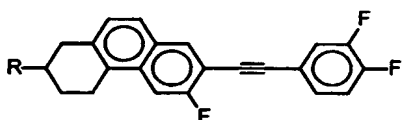
(I-2fq)



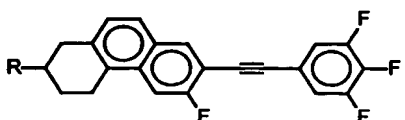
(I-2fr)



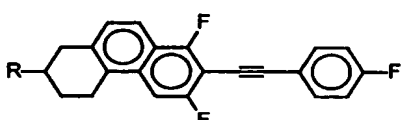
(I-2fs)



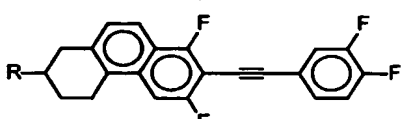
(I-2ft)



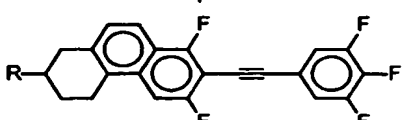
(I-2fu)



(I-2fv)

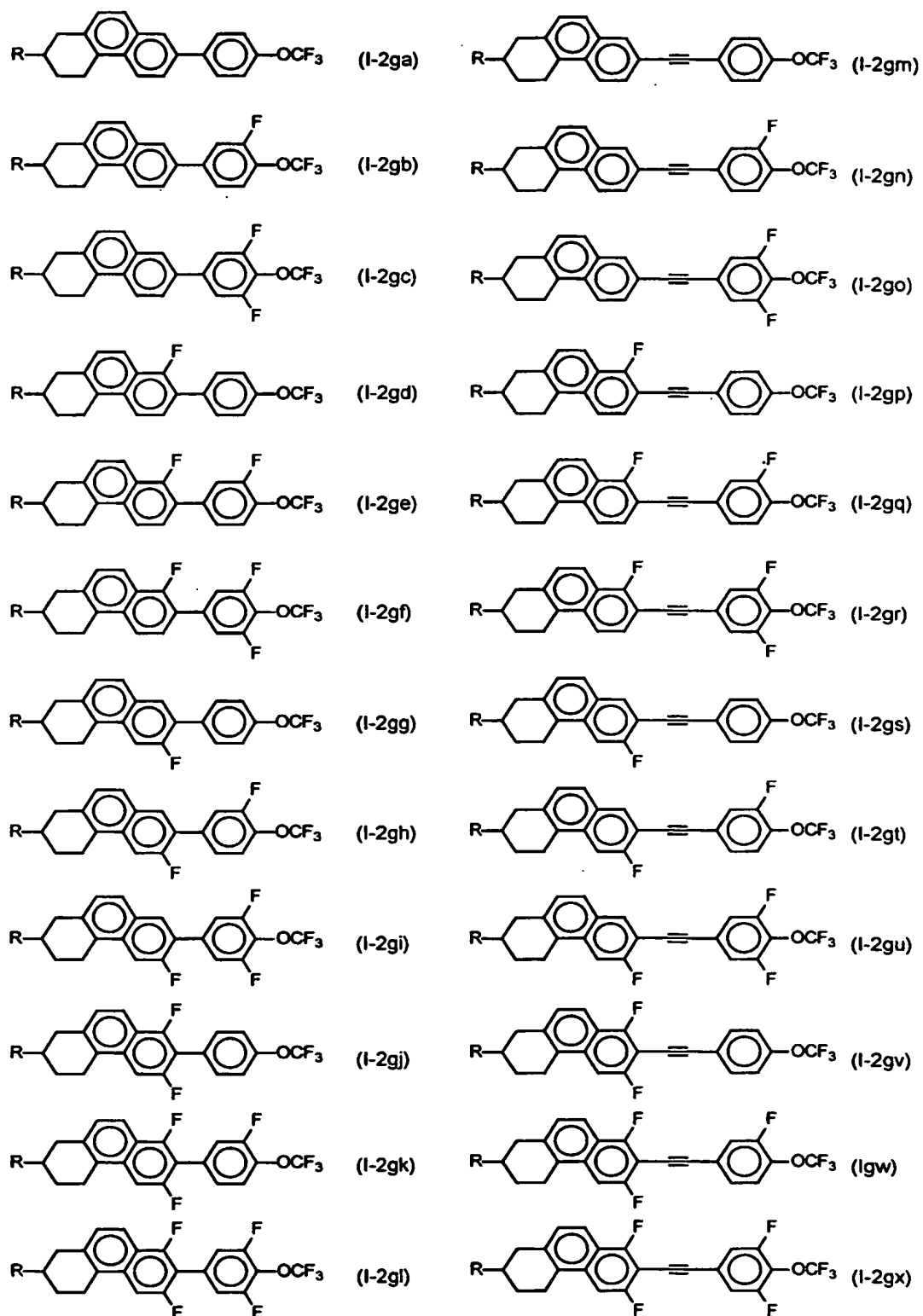


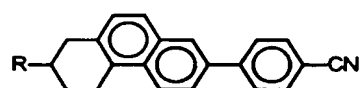
(I-2fw)



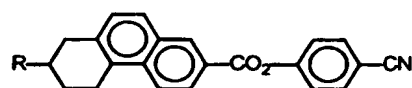
(I-2fx)



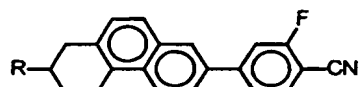




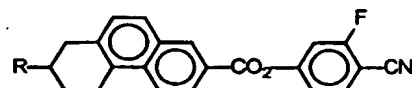
(I-2ha)



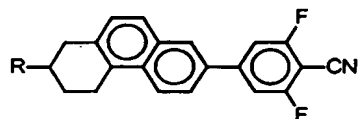
(I-2hm)



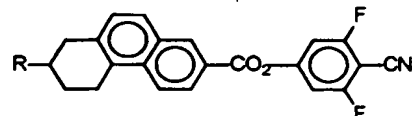
(I-2hb)



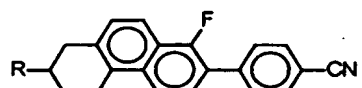
(I-2hn)



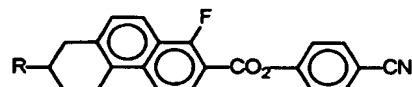
(I-2hc)



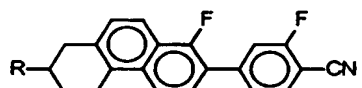
(I-2ho)



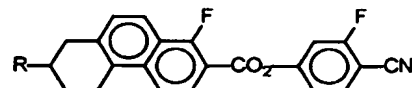
(I-2hd)



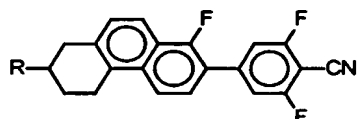
(I-2hp)



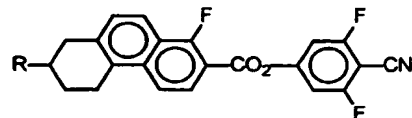
(I-2he)



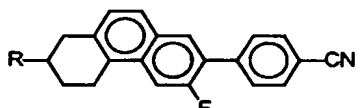
(I-2hq)



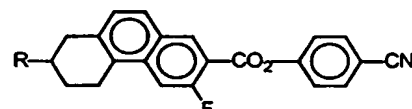
(I-2hf)



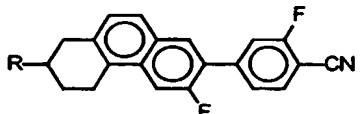
(I-2hr)



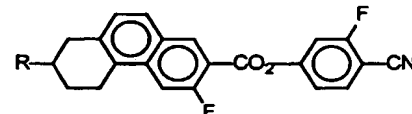
(I-2hg)



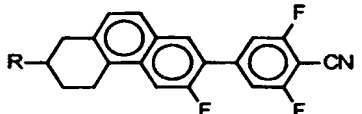
(I-2hs)



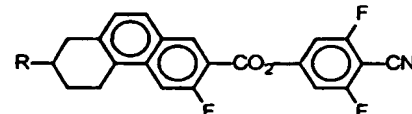
(I-2hh)



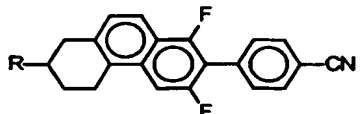
(I-2ht)



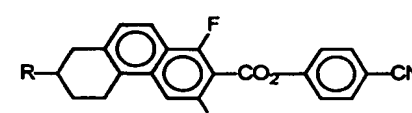
(I-2hi)



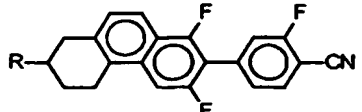
(I-2hu)



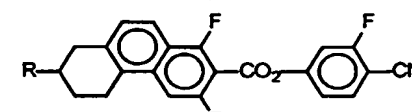
(I-2hj)



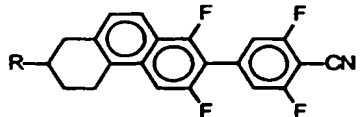
(I-2hv)



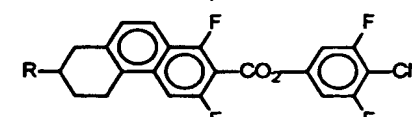
(I-2hk)



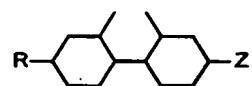
(I-2hw)



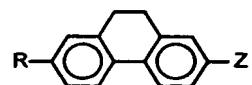
(I-2hl)



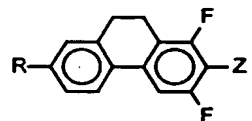
(I-2hx)



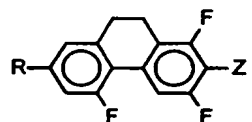
(I-3aa)



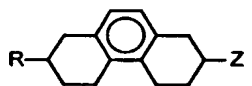
(I-3ab)



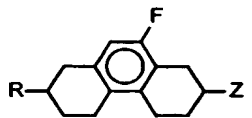
(I-3bc)



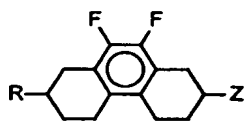
(I-3ad)



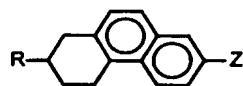
(I-3ae)



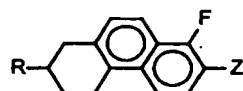
(I-3af)



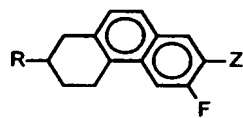
(I-3ag)



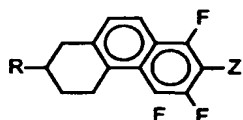
(I-3ah)



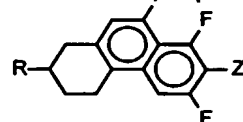
(I-3ai)



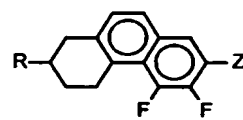
(I-3aj)



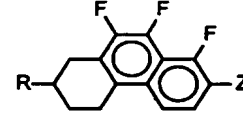
(I-3ak)



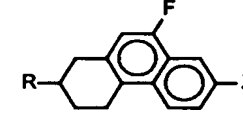
(I-3al)



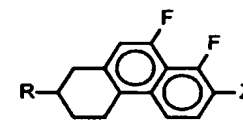
(I-3am)



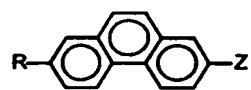
(I-3an)



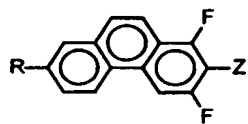
(I-3ao)



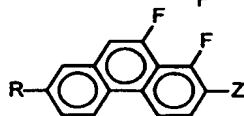
(I-3ap)



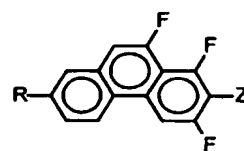
(I-3ba)



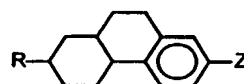
(I-3bb)



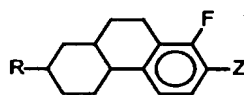
(I-3bc)



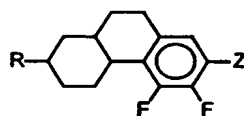
(I-3bd)



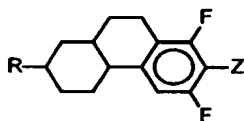
(I-3be)



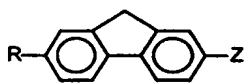
(I-3bf)



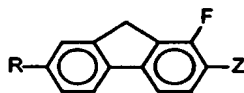
(I-3bg)



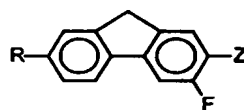
(I-3bh)



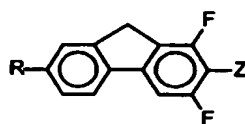
(I-3bi)



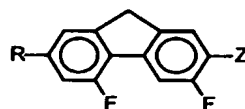
(I-3bj)



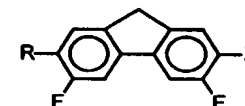
(I-3bk)



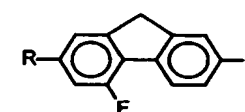
(I-3bl)



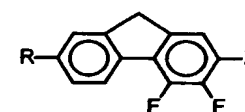
(I-3bm)



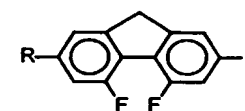
(I-3bn)



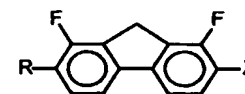
(I-3bo)



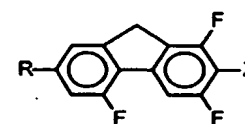
(I-3bp)



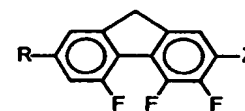
(I-3bq)



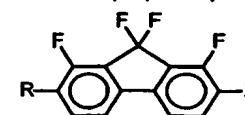
(I-3br)



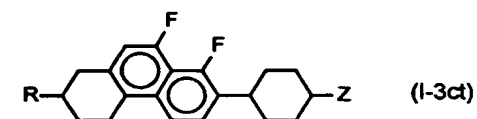
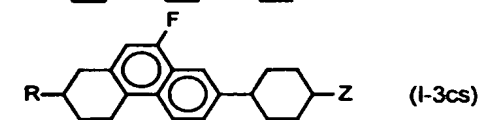
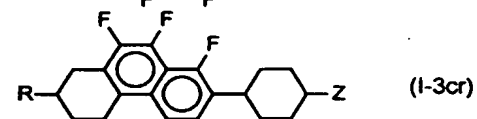
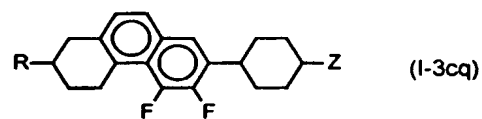
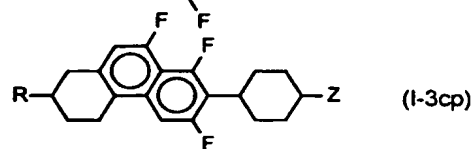
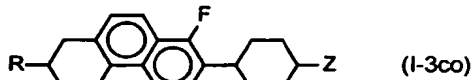
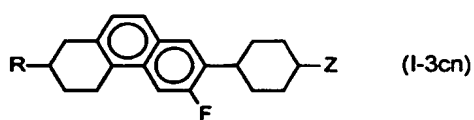
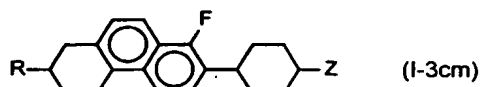
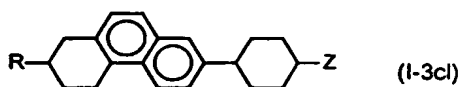
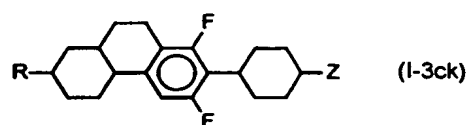
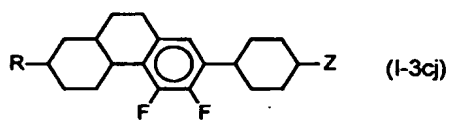
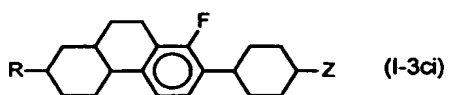
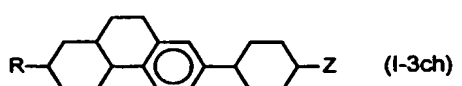
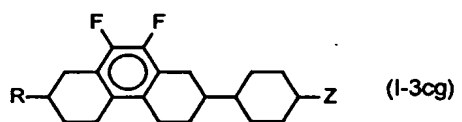
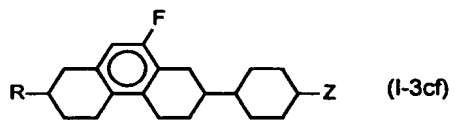
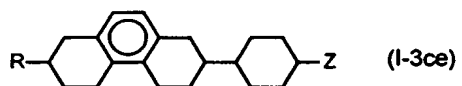
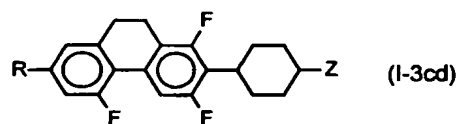
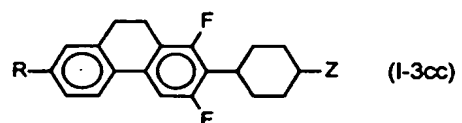
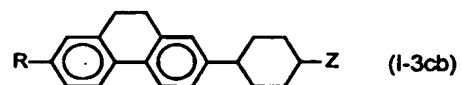
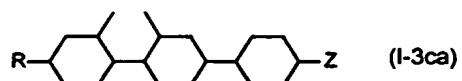
(I-3bs)

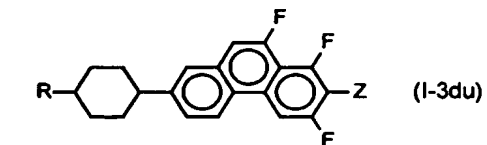
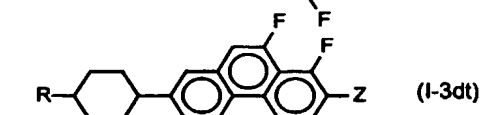
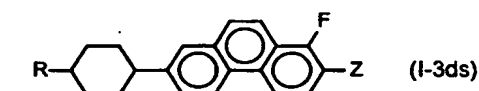
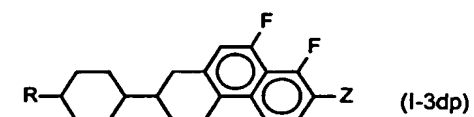
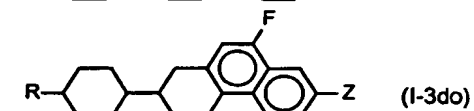
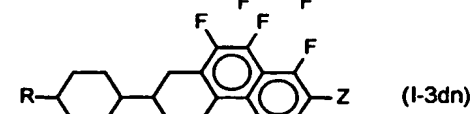
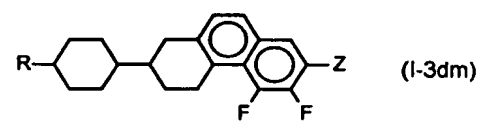
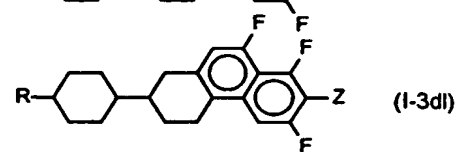
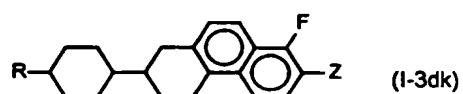
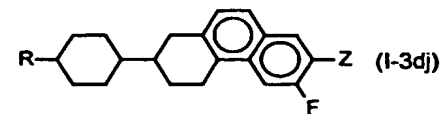
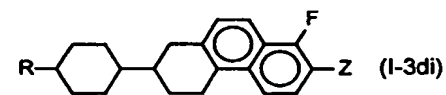
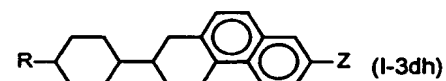
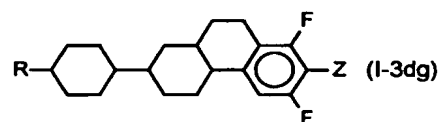
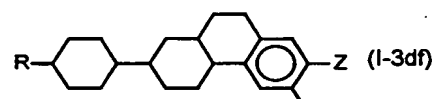
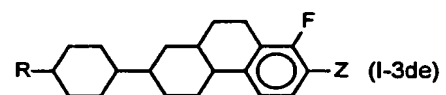
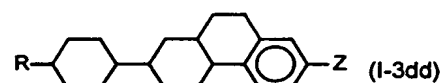
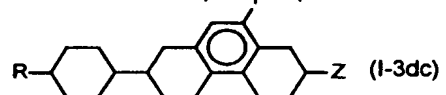
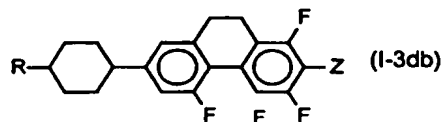
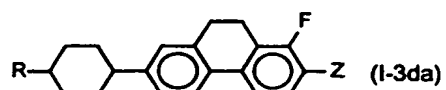


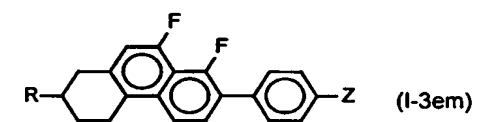
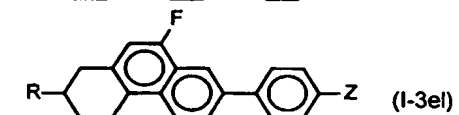
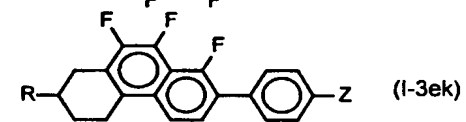
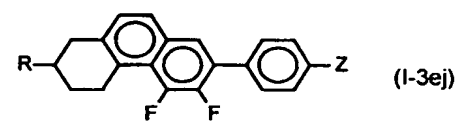
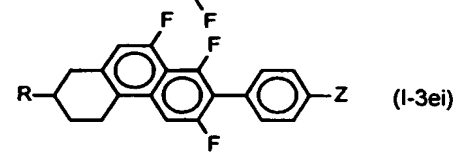
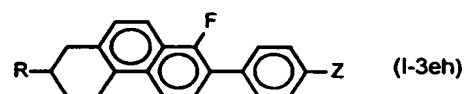
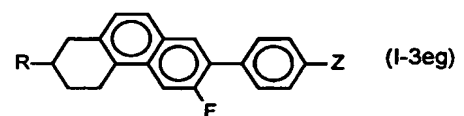
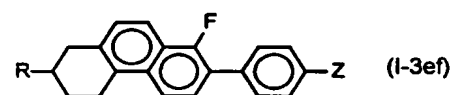
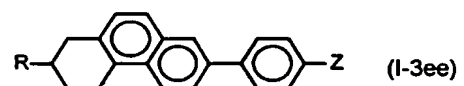
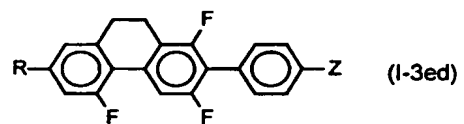
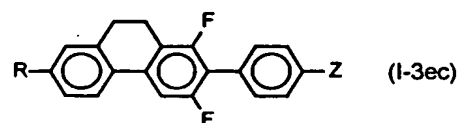
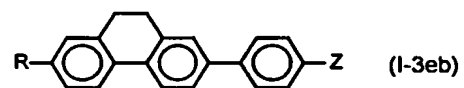
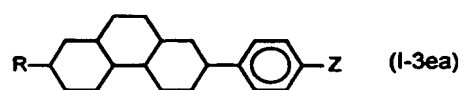
(I-3bt)

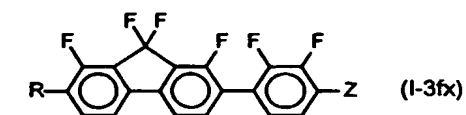
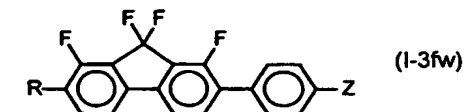
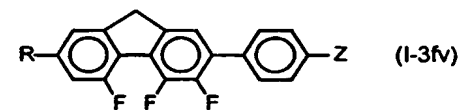
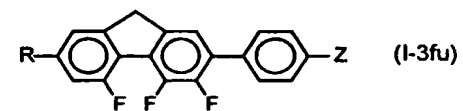
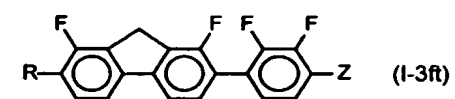
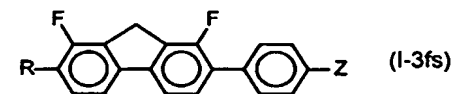
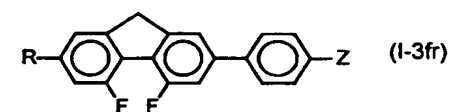
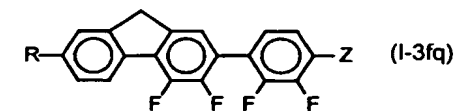
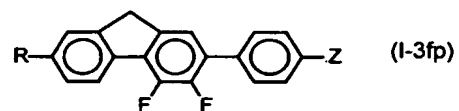
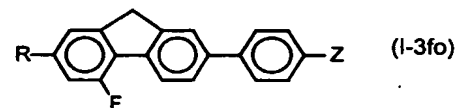
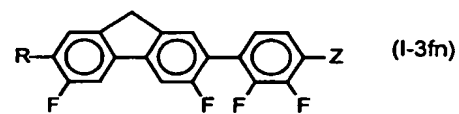
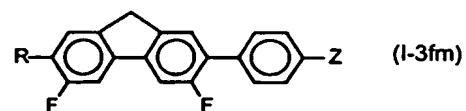
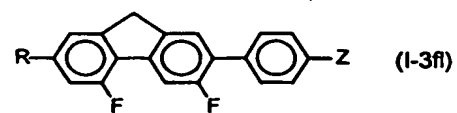
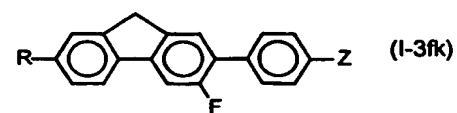
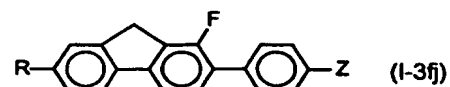
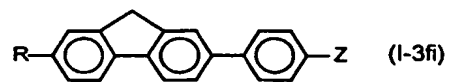
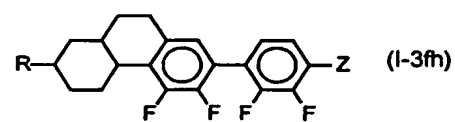
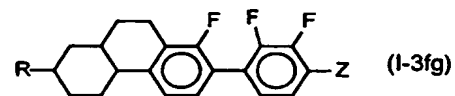
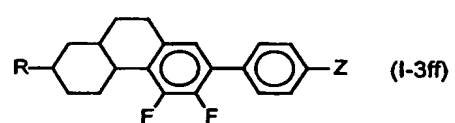
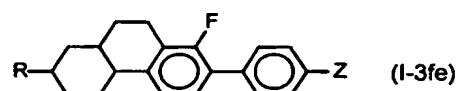
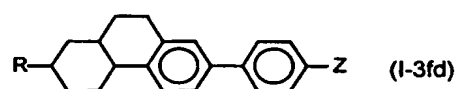
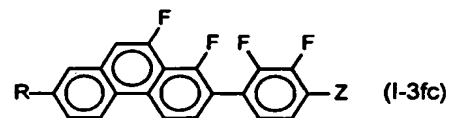
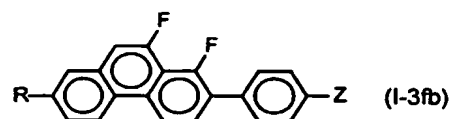
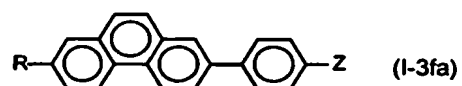


(I-3bu)

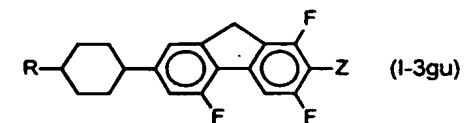
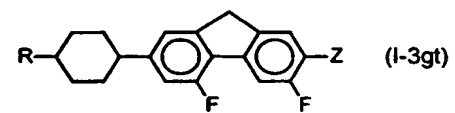
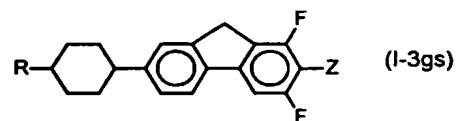
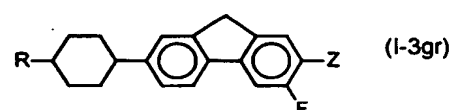
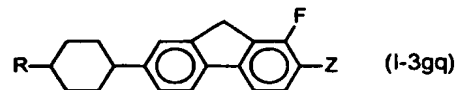
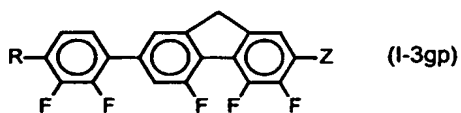
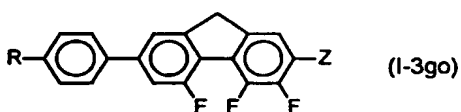
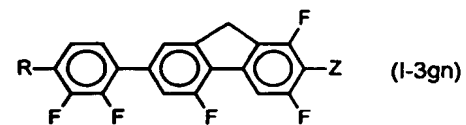
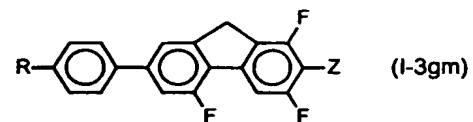
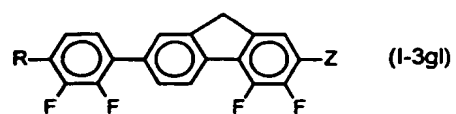
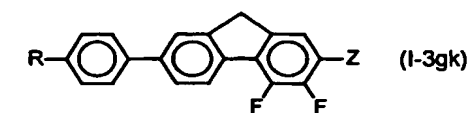
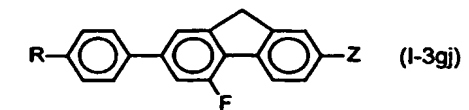
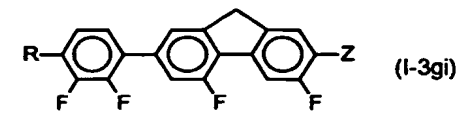
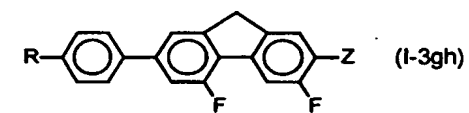
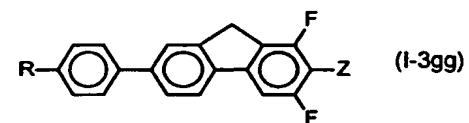
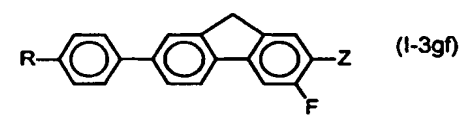
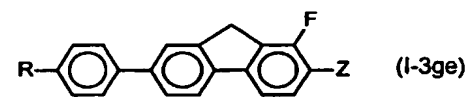
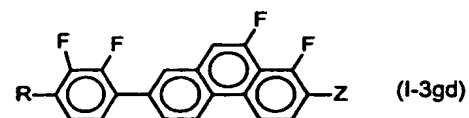
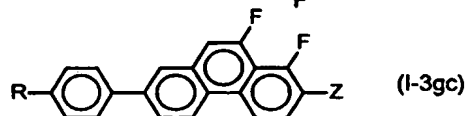
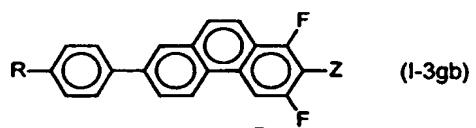
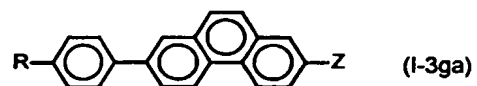


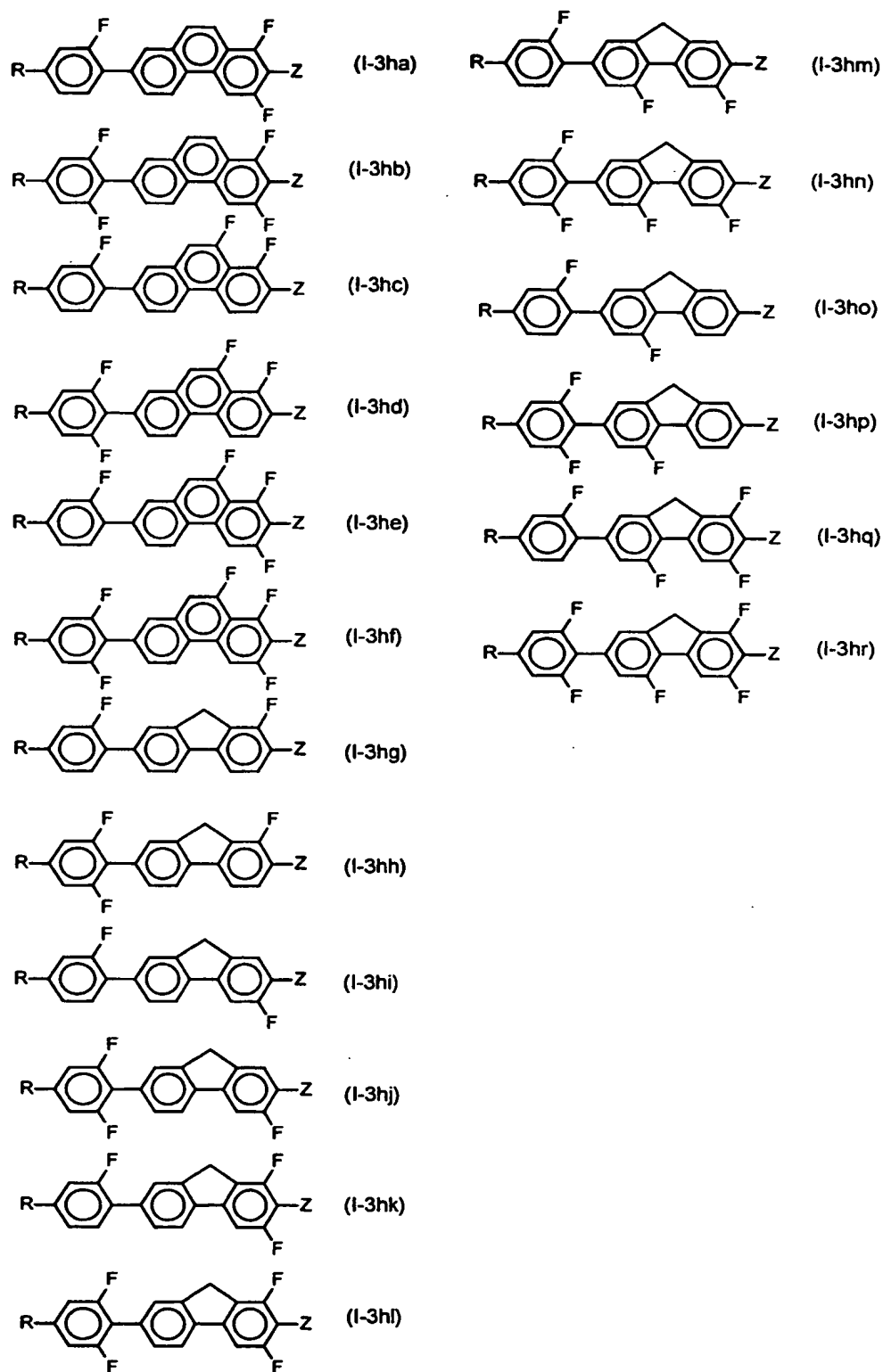






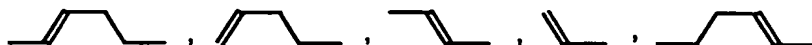






(式中、Rは炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基もしくは、以下の構造の直鎖状ア

ルケニル基を表し、ZはRと同じ意味もしくはフッ素原子を表す。)

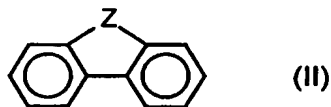


(構造式は右端で環に連結しているものとする。)

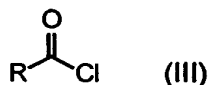
一般式(I)の化合物は以下のようにして製造することができる。

1. 環Bが9,10-ジヒドロフェナントレン骨格もしくはフルオレン骨格を有する一般式(I)の製造

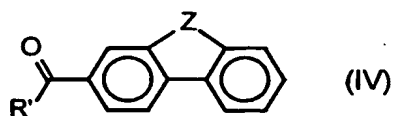
1-1. 一般式(I-1fa)から一般式(I-1fc)、一般式(I-1fg)から一般式(I-1fi)、一般式(I-1ga)から一般式(II)



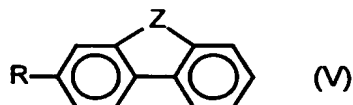
(式中、Zは-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-もしくは-CH<sub>2</sub>-を表す。)で表される化合物に、塩化アルミニウム等のルイス酸存在下、一般式(III)



(式中、Rは水素原子もしくは炭素原子数1~17のアルキル基を表す。)のカルボン酸クロリドを反応させることにより製造することができる一般式(IV)

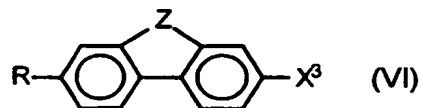


(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)のカルボニル基をヴォルフ-キッシュナー還元等により還元し一般式(V)

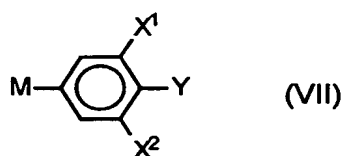


(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)

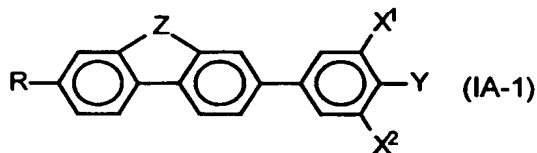
を得た後、ハロゲン化して一般式(VI)



(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>は臭素原子もしくはヨウ素原子を表す。)を製造する。これに、遷移金属触媒存在下一般式(VII)

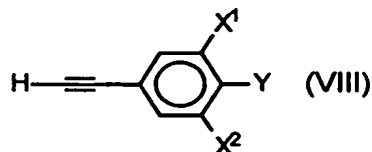


(式中、MはMgX(Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。)もしくはLi等の金属原子、B(OH)<sub>2</sub>、SiF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びYは一般式(I)におけると同じ意味を表B(OH)<sub>2</sub>、SiF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びYは一般式(I)におけると同じ意味を表すが、Yがシアノ基の場合を除く。)の化合物を反応させることによって、一般式(I-1fa)から一般式(I-1fc)、一般式(I-1fg)から一般式(I-1fi)、一般式(I-1ga)から一般式(I-1gc)及び一般式(I-1ha)から一般式(I-1hc)を含む一般式(IA-1)

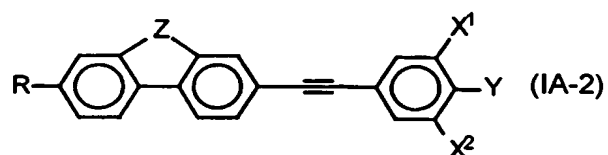


(式中、R、Y、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、Yがシアノ基の場合を除き、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

1-2. 一般式(I-1fm)から一般式(I-1fo)、一般式(I-1fs)から一般式(I-1fu)、一般式(I-1gm)から一般式(I-1go)及び一般式(I-1hm)から一般式(I-1ho)の製造  
一般式(VIII)



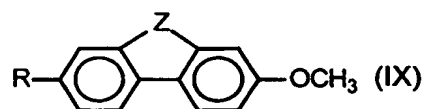
(式中、Y、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表す。)を一般式(VI)と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(I-1fm)から一般式(I-1fo)、一般式(I-1fs)から一般式(I-1fu)、一般式(I-1gm)から一般式(I-1go)及び一般式(I-1hm)から一般式(I-1ho)を含む一般式(IA-2)



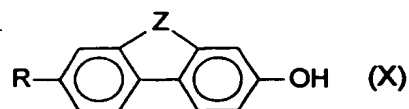
(式中、R、Y、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

### 1-3. 一般式(I-1gd)から一般式(I-1gi)及び一般式(I-1hd)から一般式(I-1hi)の製造

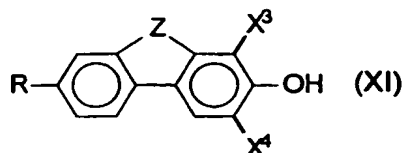
前述の一般式(VI)にナトリウムメトキシド等のアルコシドを反応させ一般式(I-X)



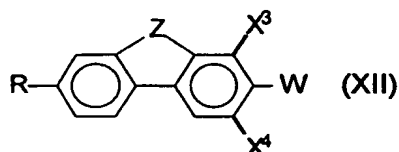
(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を得た後、臭化水素酸等を用いてフェノールの保護基を外すことによって一般式(X)



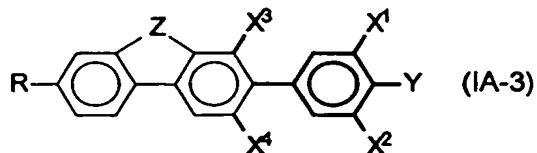
(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を得る。一般式(X)を親電子的ハロゲン化剤を用いてハロゲン化した化合物、一般式(XI)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子及び塩素原子を表すが、X<sup>3</sup>もしくはX<sup>4</sup>の少なくとも一つは水素原子を表す。)を得る。ここで用いられる親電子的ハロゲン化剤は、代表的なものとして臭素、塩素ガス、フッ素ガスもしくはフッ化キセノンまたは、MEC試薬(ダイキン工業(株)製)もしくはACCUFLOR NFPy(AlliedSignal製)等のN-フルオロピリジニウム誘導体または、ACCUFLOR NFlth、ACCUFLOR NFSi(AlliedSignal製)、F-TEDA-BF<sub>4</sub>(AIR PRODUCTS製)等がある。一般式(XI)に、トリフルオロメタンスルホン酸無水物等を反応させることによって一般式(XII)

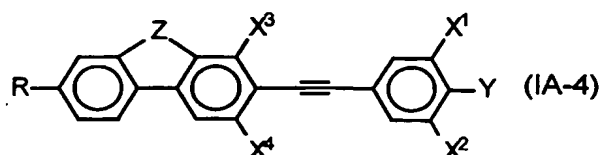


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表し、Wはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基もしくはp-トルエンスルホニルオキシ基等の脱離基を表す。)を得た後、一般式(VII)をテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させ、得られた異性体をカラムクロマトで分離することによって、一般式(I-1gd)から一般式(I-1gi)及び一般式(I-1hd)から一般式(I-1hi)を含む一般式(IA-3)



(式中、R、Y、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

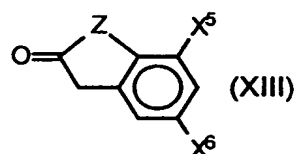
1-4. 一般式(I-1gp)から一般式(I-1gu)及び一般式(I-1hp)から一般式(I-1hu)の製造  
 前述の一般式(VIII)を一般式(XII)と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(I-1gp)から一般式(I-1gu)及び一般式(I-1hp)から一般式(I-1hu)を含む一般式(IA-4)



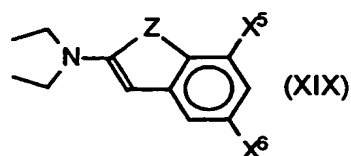
(式中、R、Y、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

1-5. 一般式(I-1fd)から一般式(I-1ff)、一般式(I-1fj)から一般式(I-1fl)、一般式(I-1gi)から一般式(I-1gl)及び一般式(I-1hj)から一般式(I-1hl)の製造

一般式(XIII)

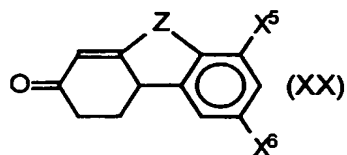


(式中、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>はそれぞれ独立的にフッ素原子もしくは塩素原子を表す。)で表される化合物にピロリジン等の2級アミンを反応させエナミンとし一般式(XIX)



(式中、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味

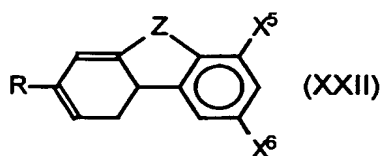
を表す。)を得る。これに、メチルビニルケトンを反応させた後、酸性条件下で環化することによって製造できる一般式(XX)



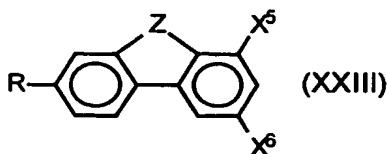
(式中、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表す。)に一般式(XXI)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、MはMgX(Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。)もしくはLi等の金属原子を表す。)の化合物を反応させた後、酸触媒存在下で脱水することによって一般式(XXII)



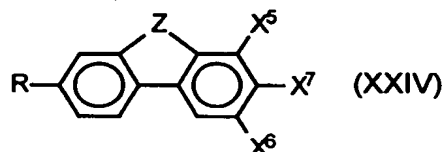
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表す。)で表される化合物を得る。この化合物を臭素、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)、クロラニル等の酸化剤を用いて酸化することによって、一般式(XXIII)



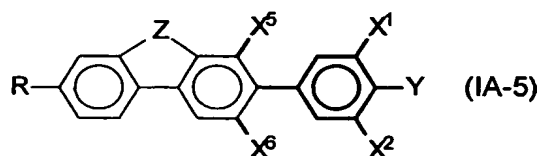
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を得る。この化合物を、ブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、臭素もしくはヨウ素を反応さ



せて得られる一般式(XXIV)



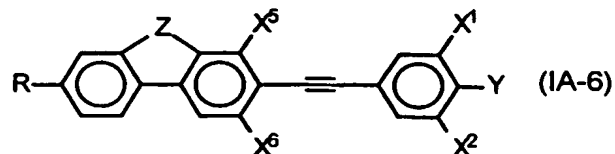
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X'及びX'6は(XIII)におけると同じ意味を表し、X'は臭素原子もしくはヨウ素原子を表す。)と一般式(VII)を反応させることによって一般式(I-1fd)から一般式(I-1ff)、一般式(I-1fj)から一般式(I-1fl)、一般式(I-1gi)から一般式(I-1gl)及び一般式(I-1hj)から一般式(I-1hl)を含む一般式(IA-5)



(式中、R、X'、X'2及びYは(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X'及びX'6は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

1-6. 一般式(I-1fv)から一般式(I-1fx)、一般式(I-1fp)から一般式(I-1fr)、一般式(I-1gv)から一般式(I-1gx)及び一般式(I-1hv)から一般式(I-1hx)の製造

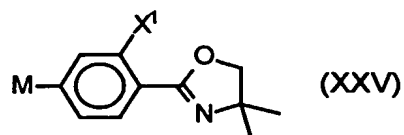
前述の一般式(VIII)を一般式(XIV)と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(I-1fv)から一般式(I-1fx)、一般式(I-1fp)から一般式(I-1fr)、一般式(I-1gv)から一般式(I-1gx)及び一般式(I-1hv)から一般式(I-1hx)を含む一般式(IA-6)



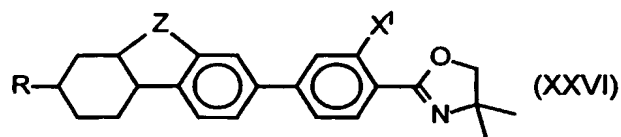
(式中、R、Y、X'1及びX'2は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X'及びX'6は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を製造することがで

きる。

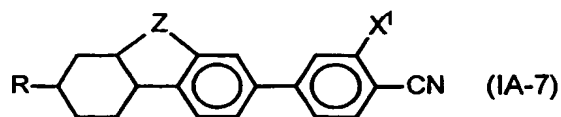
1-7. 一般式(I-1ia)から一般式(I-1ib)及び一般式(I-1dg)から一般式(I-1dh)の製造  
一般式(VI)に一般式(XXV)



(式中、X'は(I)におけると同じ意味を表し、Mは(XXI)におけると同じ意味を表す。)を反応させることによって得られる一般式(IX)



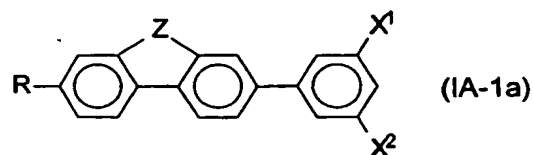
(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)をオキシ塩化リン等を用いてシアノ基の保護基を外すことによって一般式(I-1ia)から一般式(I-1ib)及び一般式(I-1dg)から一般式(I-1dh)を含む一般式(1A-7)



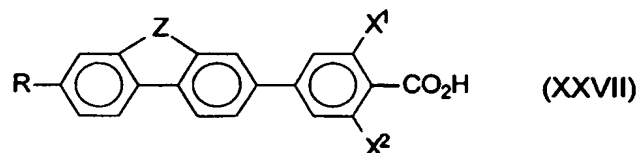
(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

1-8. 一般式(I-1ic)及び一般式(I-1di)の製造

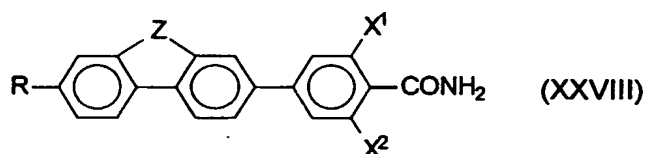
すでに製造法を記載した一般式(IA-1)においてYが水素原子の化合物一般式(IA-1a)



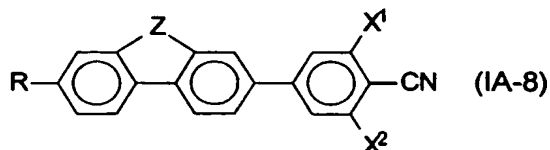
(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(XXVII)



(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(XXVIII)

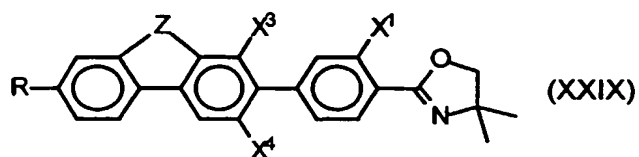


(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによって一般式(I-1ic)及び一般式(I-1di)を含む一般式(1A-8)

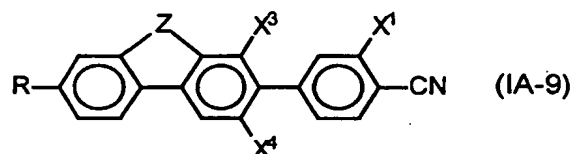


(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

1-9. 一般式(I-1id)から一般式(I-1ie)及び一般式(I-1ig)から一般式(I-1ih)の製造  
一般式(XII)にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下一般式(XXV)を反応させることによって一般式(XXIX)



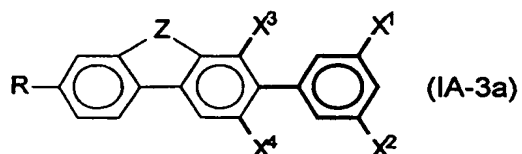
(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を得る。一般式(XXIX)をオキシ塩化リン等を用いて脱保護し、得られた異性体の混合物をカラムクロマトで分離することによって、一般式(I-1id)から一般式(I-1ie)及び一般式(I-1ig)から一般式(I-1ih)を含む一般式(IA-9)



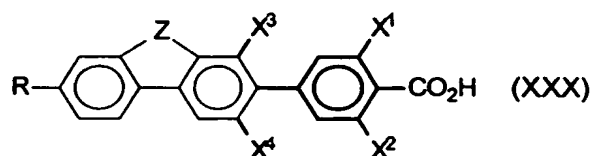
(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

#### 1-10. 一般式(I-1if)及び一般式(I-1ii)の製造

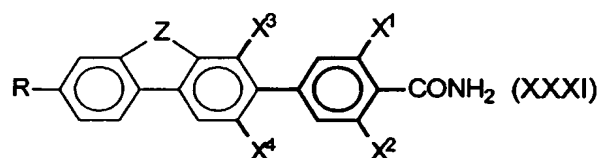
すでに製造法を記載した一般式(IA-3)においてYが水素原子の化合物一般式(IA-3a)



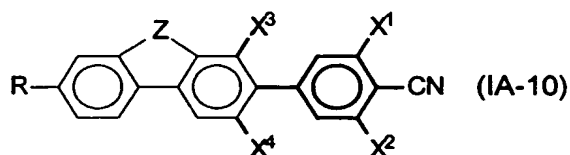
(式中、R、X'及びX<sup>3</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(XXX)



(式中、R、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X³及びX⁴は(XI)におけると同じ意味を表し、)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(XXXI)



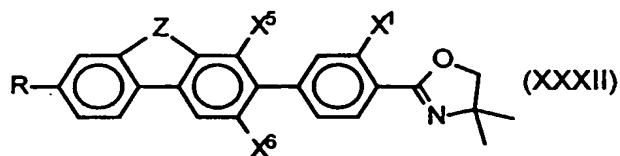
(式中、R、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X³及びX⁴は(XI)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水し、得られた異性体の混合物をカラムクロマトで分離することによって、一般式(I-1if)及び一般式(I-1ii)を含む一般式(IA-10)



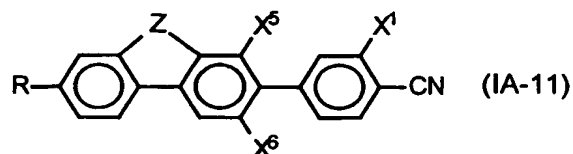
(式中、R、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X³及びX⁴は(XI)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

#### 1-11. 一般式(I-1ij)、一般式(I-1ik)、一般式(I-1dj)及び一般式(I-1dk)の製造

一般式(XXIV)にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下一般式(XXV)を反応させることによって一般式(XXXII)



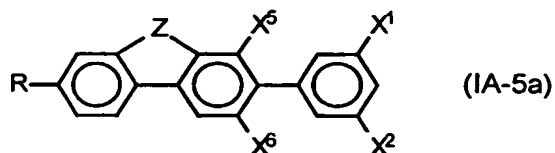
(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を得る。一般式(XXXII)をオキシ塩化リン等を用いて脱保護することによって、一般式(I-1ij)、一般式(I-1ik)、一般式(I-1dj)及び一般式(I-1dk)を含む一般式(IA-11)



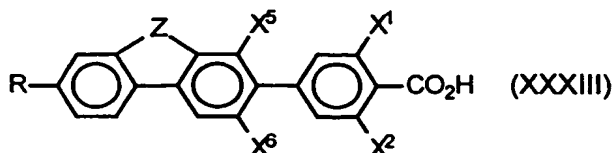
(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

#### 1-12. 一般式(I-1il)及び一般式(I-1dl)の製造

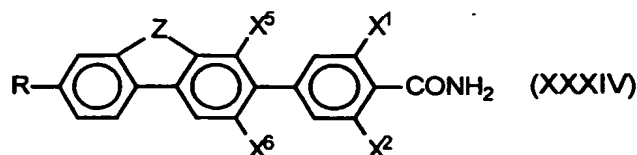
すでに製造法を記載した一般式(IA-5)においてYが水素原子の化合物一般式(IA-5a)



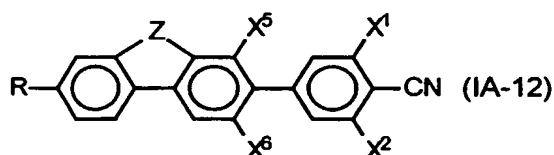
(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(LV)



(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(XXXIV)



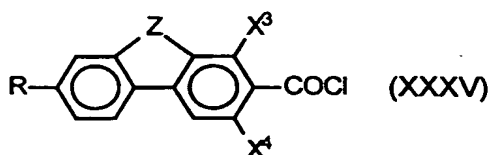
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによって一般式(I-1il)及び一般式(I-1dl)を含む一般式(IA-12)



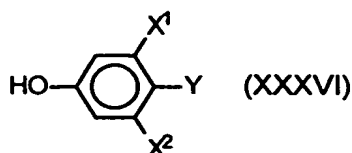
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

#### 1-13. 一般式(I-1im)から一般式(I-1iu)及び一般式(I-1ds)から一般式(I-1du)の製造

前述の一般式(V)もしくは一般式(XXIII)に塩化アルミニウム等のルイス酸触媒存在下、シュウ酸ジクロリド等を反応させて得られる一般式(XXXV)

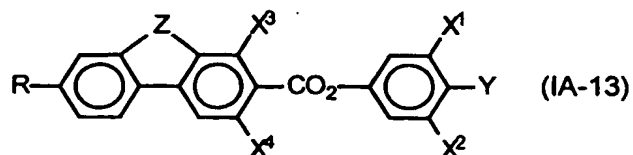


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)と一般式(XXXVI)



(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表す。)を反応させ、異性体が存在する場合は異性体をカラムクロマトにより分離することにより一般式(I-1im)から

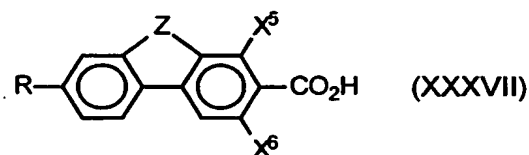
一般式(I-1iu)及び一般式(I-1ds)から一般式(I-1du)を含む一般式(IA-13)



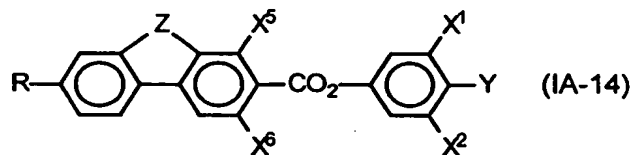
(式中、R、X¹、X²及びYは(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(XI)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

1-14. 一般式(I-1iv)から一般式(I-1ix)及び一般式(I-1dv)から一般式(I-1dx)の製造

一般式(XXXIII)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(XXXVII)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X⁵及びX⁶は(XIII)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を酸クロリドした後、に一般式(XXXVI)を反応させることで、一般式(I-1iv)から一般式(I-1ix)及び一般式(I-1dv)から一般式(I-1dx)を含む一般式(IA-14)



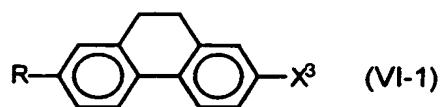
(式中、R、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、X⁵及びX⁶は(XIII)におけると同じ意味を表し、Zは(II)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

## 2. 環Bがフェナントレン骨格を有する一般式(I)の製造

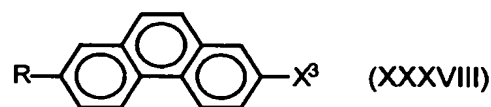
2-1. 一般式(I-1aa)から一般式(I-1ac)、一般式(I-1ag)から一般式(I-1ai)の製造

前述の一般式(VI)においてZが-CH₂-CH₂-の化合物一般式(VI-1)

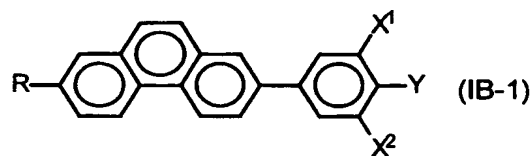




(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>は(VI)におけると同じ意味を表す。)を臭素、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)、クロラニル(テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン)等の酸化剤を用いて酸化することによって一般式(XXXVIII)

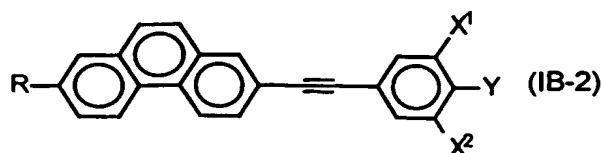


(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>は(VI)におけると同じ意味を表す。)を得た後、遷移金属触媒存在下一般式(VII)を反応させることによって、一般式(I-1aa)から一般式(I-1ac)、一般式(I-1ag)から一般式(I-1ai)を含む一般式(IB-1)



(式中、R、Y、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、Yがシアノ基の場合を除く。)を製造することができる。また、一般式(IA-1)を臭素、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)、クロラニル(テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン)等の酸化剤を用いて酸化することによっても製造することができる。

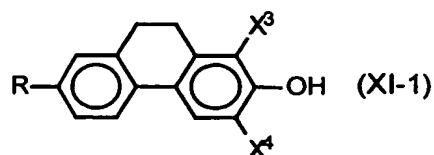
2-2. 一般式(I-1am)から一般式(I-1ao)及び一般式(I-1as)から一般式(I-1au)の製造  
一般式(VIII)を一般式(XXXVIII)と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(I-1am)から一般式(I-1ao)及び一般式(I-1as)から一般式(I-1au)を含む一般式(IB-2)



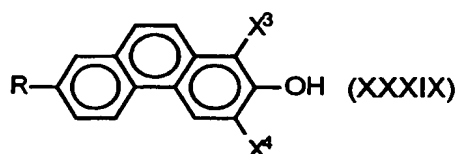
(式中、R、Y、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(I)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

### 2-3. 一般式(IB-3)の製造

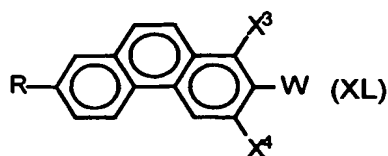
前述の一般式(XI)においてZが $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の化合物一般式(XI-1)



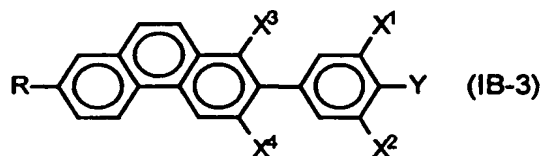
(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表す。)を臭素、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)、クロラニル(テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン)等の酸化剤を用いて酸化することによって一般式(XXXIX)



(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表す。)を得る。一般式(XXXIX)に、トリフルオロメタンスルホン酸無水物等を反応させることによって一般式(XL)



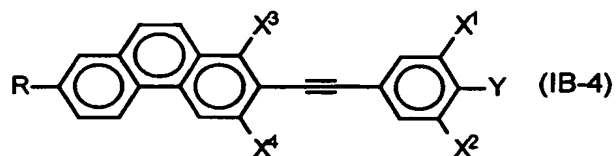
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XI)におけると同じ意味を表し、Wは(XII)におけると同じ意味を表す。)を得た後、一般式(VII)をテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させ、得られた異性体をカラムクロマトで分離することによって、一般式(IB-3)



(式中、R、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(XI)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

#### 2-4. 一般式(II-4)の製造

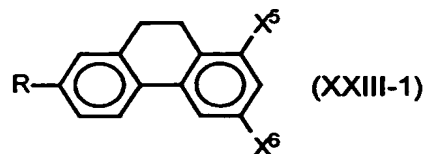
前述の一般式(VIII)を一般式(XI)と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(II-4)



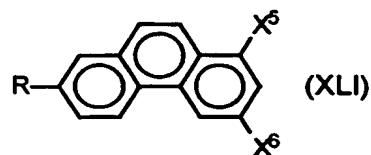
(式中、R、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(XI)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

#### 2-5. 一般式(I-1ad)から一般式(I-1af)及び一般式(I-1aj)から一般式(I-1al)の製造

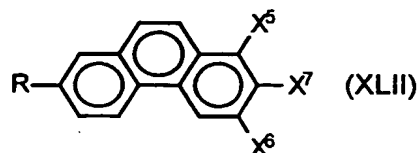
前述の一般式(XIII)においてZが $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の化合物一般式(XXIII-1)



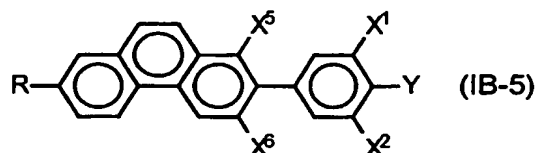
(式中、Rは(III)におけると同じ意味を表し、X⁵及びX⁶は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を臭素、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)、クロラニル(テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン)等の酸化剤を用いて酸化することによって一般式(XLI)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を得る。この化合物を、ブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、臭素もしくはヨウ素を反応させて得られる一般式(XLII)

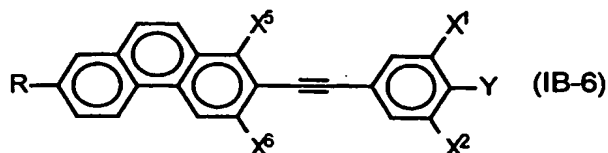


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表し、X'は臭素原子もしくはヨウ素原子を表す。)と一般式(VII)を反応させることによって一般式(I-1ad)から一般式(I-1af)及び一般式(I-1aj)から一般式(I-1al)を含む一般式(IB-5)



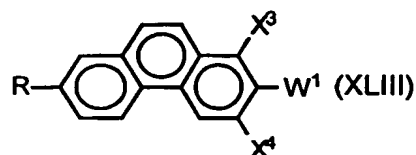
(式中、R、X'、X<sup>2</sup>及びYは(I)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

2-6. 一般式(I-1ap)から一般式(I-1ar)及び一般式(I-1av)から一般式(I-1ax)の製造  
 前述の一般式(VIII)を一般式(XII)と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(I-1ap)から一般式(I-1ar)及び一般式(I-1av)から一般式(I-1ax)を含む一般式(IB-6)

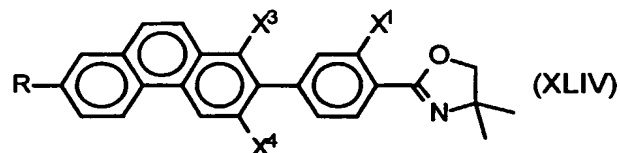


(式中、R、Y、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(XIII)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

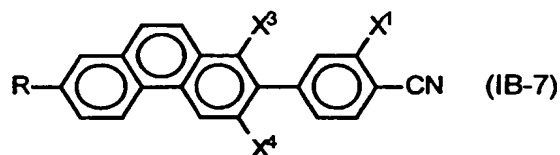
2-7. 一般式(I-1da)から一般式(I-1db)、一般式(I-1dd)から一般式(I-1de)の製造  
 一般式(XXV)に前述の方法で製造できる一般式(XLIII)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、W¹は臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基もしくはp-トルエンスルホニルオキシ基等の脱離基を表し、X³及びX⁴はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子及び塩素原子を表す。)を反応させることによって得られる一般式(XLIV)



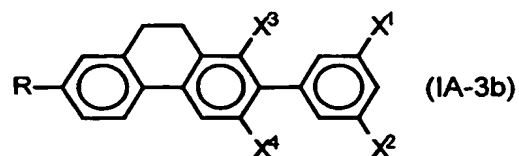
(式中、R及びX¹は(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)をオキシ塩化リン等を用いてシアノ基の保護基を外すことによって一般式(I-1da)から一般式(I-1db)、一般式(I-1dd)から一般式(I-1de)を含む一般式(1B-7)



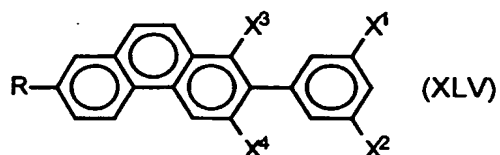
(式中、R及びX¹は(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

## 2-8. 一般式(I-1dc)及び一般式(I-1df)の製造

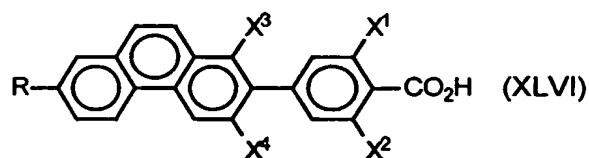
すでに製造法を記載した一般式(IA-1)、一般式(IA-3)もしくは一般式(IA-5)においてYが水素原子の化合物一般式(IA-3b)



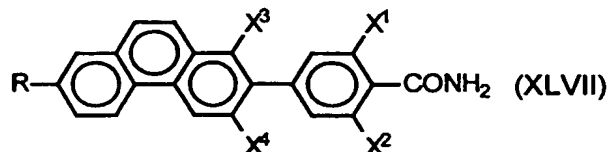
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除きX<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)を臭素、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)、クロラニル(テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン)等の酸化剤を用いて酸化することによって一般式(XLV)



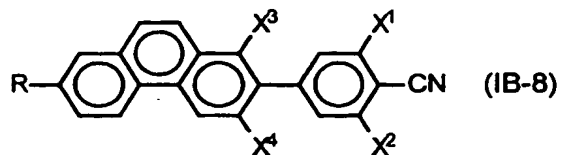
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除きX<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)を得る。この化合物を、ブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(XLVI)



(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除きX<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(XLVII)



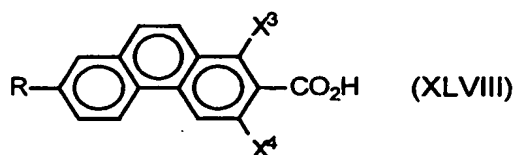
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除きX<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによって一般式(I-1dc)及び一般式(I-1df)を含む一般式(1B-8)



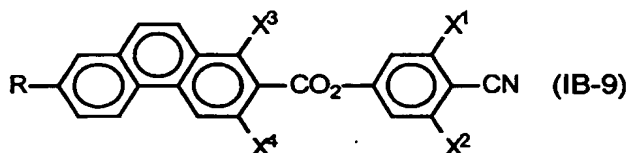
(式中、R、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X³及びX⁴は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

#### 2-9. 一般式(I-1dm)から一般式(I-1dr)の製造

前述の方法で製造可能な化合物、一般式(XLVIII)

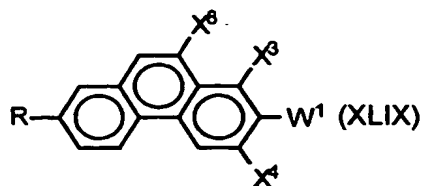


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)を酸クロリドした後、に一般式(XXXVI)を反応させることで、一般式(I-1dm)から一般式(I-1dr)を含む一般式(IB-9)



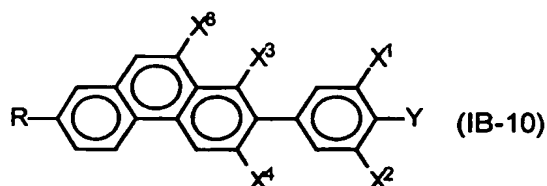
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(XLIII)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

#### 2-10. 一般式(I-1ba)から一般式(I-1bl)及び一般式(I-1ca)から一般式(I-1cl)の製造 一般式(XLIX)



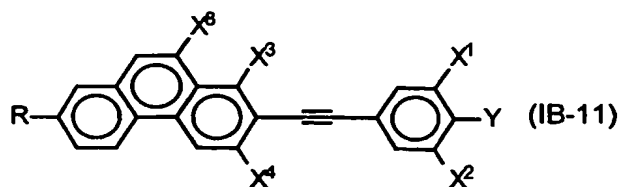
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、W¹は臭素原子、ヨウ素原子、トリフル

オロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基もしくはp-トルエンスルホニルオキシ基等の脱離基を表し、X'及びX''は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>はフッ素原子もしくは塩素原子を表す。)に遷移金属触媒存在下一般式(VII)を反応させることによって、一般式(I-1ba)から一般式(I-1bl)及び一般式(I-1ca)から一般式(I-1cl)を含む一般式(IB-10)



(式中、R、Y、X'及びX''は(I)におけると同じ意味を表すが、Yがシアノ基の場合を除き、X'及びX''は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

2-11. 一般式(I-1bm)から一般式(I-1bx)及び一般式(I-1cm)から一般式(I-1cx)の製造  
一般式(VIII)を一般式(XLIX)と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(I-1bm)から一般式(I-1bx)及び一般式(I-1cm)から一般式(I-1cx)を含む一般式(IB-11)

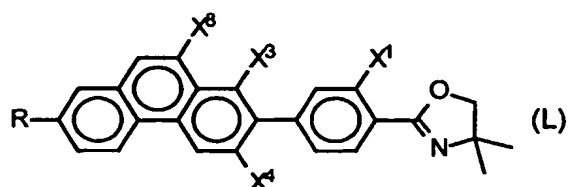


(式中、R、Y、X'及びX''は(I)におけると同じ意味を表すが、Yがシアノ基の場合を除き、X'及びX''は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

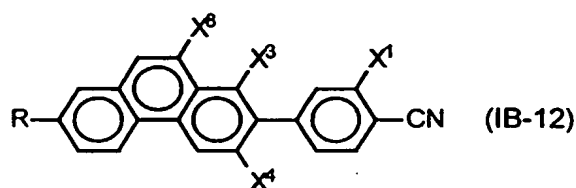
2-12. 一般式(I-1ea)から一般式(I-1eb)、一般式(I-1ed)から一般式(I-1ee)及び一般式(I-1ej)から一般式(I-1ek)の製造

一般式(XXV)にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に一般式(XLIX)を反応させることによって得られる一般式(L)





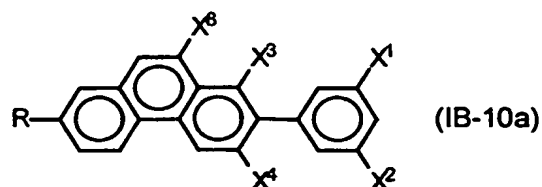
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)をオキシ塩化リン等を用いてシアノ基の保護基を外すことによって一般式(I-1ea)から一般式(I-1eb)、一般式(I-1ed)から一般式(I-1ee)及び一般式(I-1ej)から一般式(I-1ek)を含む一般式(IB-12)



(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

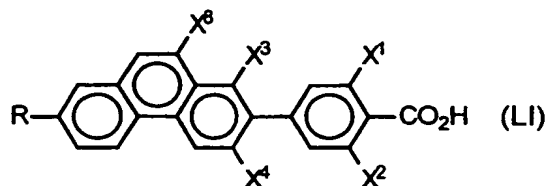
#### 2-13. 一般式(I-1ec)、一般式(I-1ef)、一般式(I-1ei)及び一般式(I-1el)の製造

すでに製造法を記載した一般式(IB-10)においてYが水素原子の化合物一般式(IB-10a)

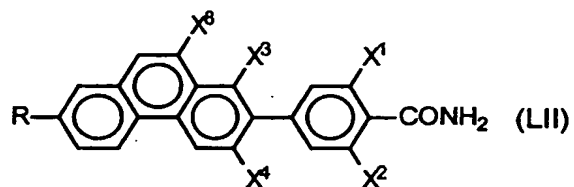


(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を、ブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一

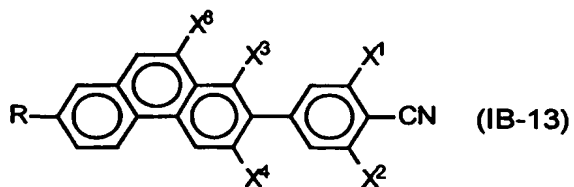
般式(LI)



(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除きX<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>6</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(LII)



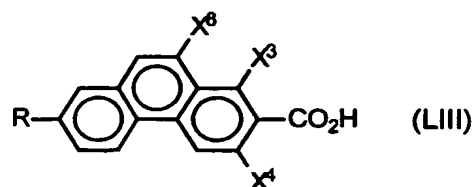
(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>6</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによって一般式(I-1ec)、一般式(I-1ef)、一般式(I-1ei)及び一般式(I-1el)を含む一般式(IB-13)



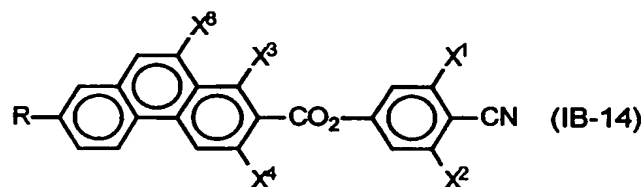
(式中、R、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>6</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

2-14. 一般式(I-1em)から一般式(I-1ex)の製造

前述の方法で製造可能な化合物、一般式(LIII)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>8</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を酸クロリドした後、に一般式(XXXVI)を反応させることで、一般式(I-1em)から一般式(I-1ex)を含む一般式(IB-14)

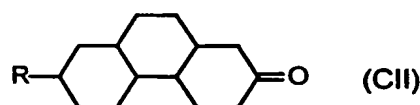


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XLIII)におけると同じ意味を表し、X<sup>8</sup>は(XLIX)におけると同じ意味を表す。)を製造することができる。

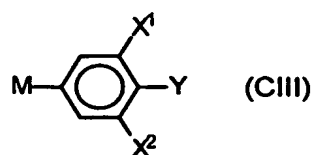
### 3. 環Bがデカヒドロフェナントレン骨格を有する一般式(I)の製造

#### 3-1. 一般式(I-2aa)から一般式(I-2af)の製造

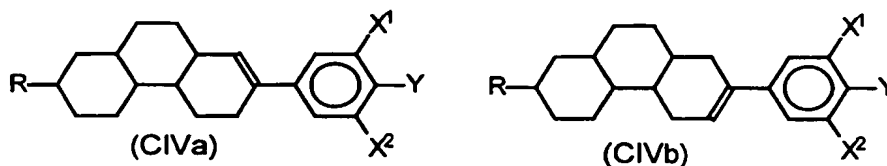
一般式(CII)



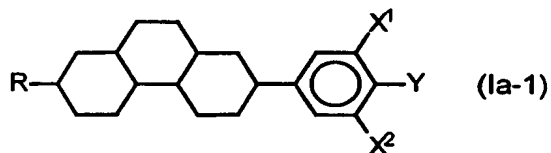
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)で表される化合物に、一般式(CIII)



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $Y$ は(I)におけると同じ意味を表すが、シアノ基の場合を除き、 $M$ は $MgX$ ( $X$ は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。)もしくは $Li$ 等の金属原子、 $B(OH)_2$ 、 $SiF(CH_3)_2$ を表す。)の化合物を反応させた後、酸触媒存在下で脱水することによって製造できる一般式(CIVa)及び一般式(CIVb)



(式中、 $R$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $Y$ は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をパラジウムカーボン等の遷移金属触媒を用い接触還元した後、カリウム-*t*-ブトキシド等の強塩基を用いて異性化することによって、前述の一般式(I-2aa)から一般式(I-2af)の化合物含む一般式(Ia-1)



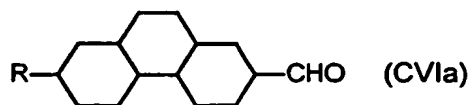
(式中、 $R$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $Y$ は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

### 3-2. 一般式(I-2aj)から一般式(I-2ao)の製造

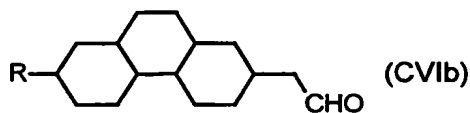
一般式(CII)に式(CV)



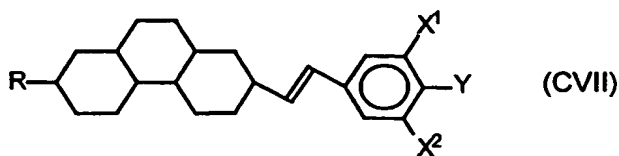
で表される化合物を反応させた後、酸触媒存在下に加水分解し、塩基によって異性化して得られる一般式(CVIa)



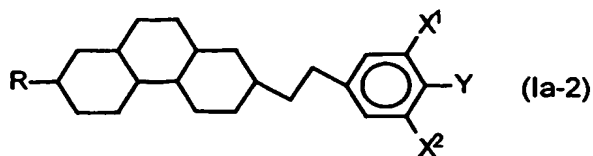
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)に再び式(CV)を反応させた後、酸触媒存在下に加水分解して得られる一般式(CVIb)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)に一般式(III)を反応させた後、酸触媒存在下に脱水して得られる化合物一般式(CVII)



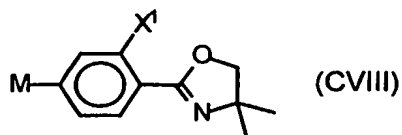
(式中、R、X¹、X²及びYは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をパラジウムカーボン等の遷移金属触媒を用い接触還元して、前述の一般式(I-2aj)から一般式(I-2ao)の化合物含む一般式(Ia-2)



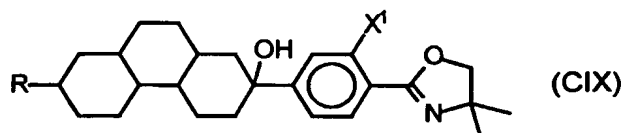
(式中、R、X¹、X²及びYは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

### 3-3. 一般式(I-2ag)から一般式(I-2ai)及び一般式(I-2ap)から一般式(I-2ar)の製造

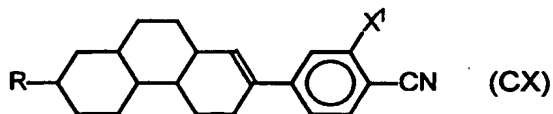
一般式(II)に一般式(CVIII)



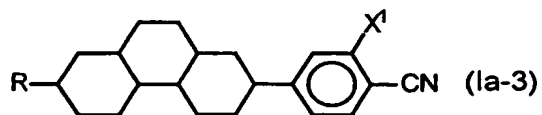
(式中、X'は(I)における同じ意味を表し、Mは(III)における同じ意味を表す。)を反応させることによって得られる一般式(CIX)



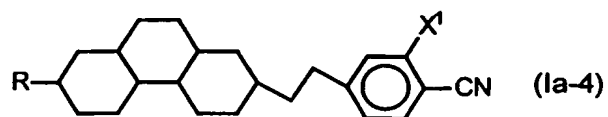
(式中、R及びX'は(I)における同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をオキシ塩化リン等を用いて脱水して得られる一般式(CX)



(式中、R及びX'は(I)における同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をラネーニッケル、パラジウムカーボン等の触媒存在下に還元することによって一般式(I-2ag)から一般式(I-2ai)を含む一般式(Ia-3)



(式中、R及びX'は(I)における同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。一般式(CII)に替え一般式(CVIIb)を用い、同様にして一般式(I-2ap)から一般式(I-2ar)を含む一般式(Ia-4)

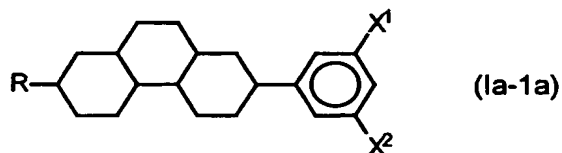


(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

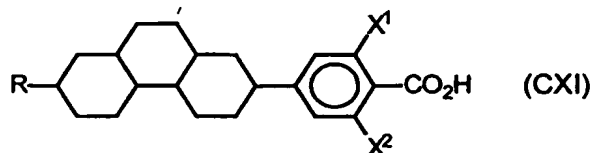
#### 3-4. 一般式(I-2ai)及び一般式(I-2ar)の製造

すでに製造法を記載した一般式(Ia-1)においてYが水素原子の化合物一般式(Ia-1

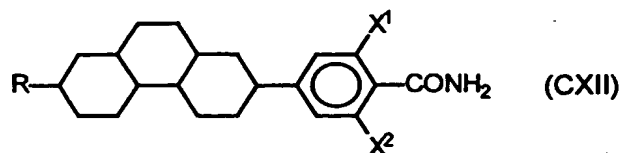
a)



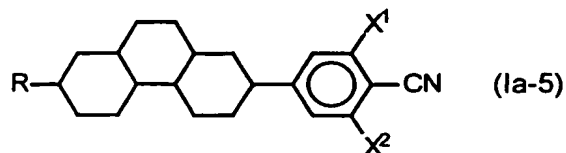
(式中、R、X'及びX''は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(CXI)



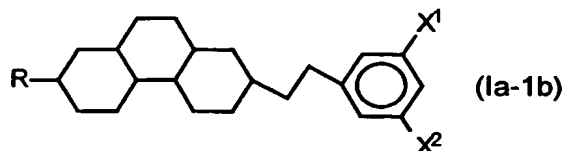
(式中、R、X'及びX''は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(CXII)



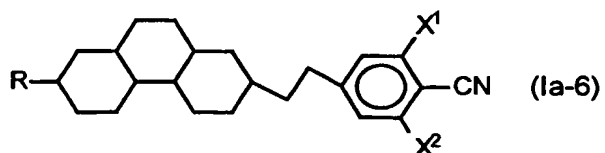
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによって一般式(I-2ai)を含む一般式(Ia-5)



(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。一般式(Ia-1a)に替え一般式(Ia-1b)



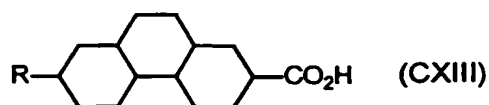
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を用い、同様にして一般式(I-2ar)を含む一般式(Ia-6)



(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

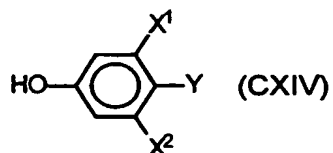
### 3-5. 一般式(I-2as)から一般式(I-2au)の製造

すでに製造法を記載した一般式(CVIa)に、酸化銀等の酸化剤を反応させることによって得られる一般式(CXIII)

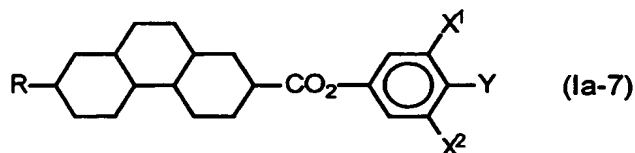




(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を酸クロリドした後、に一般式(CXIV)



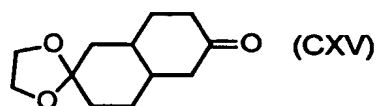
(式中、X¹、X²及びYは(I)におけると同じ意味を表す。)の化合物を反応させることで、一般式(I-2as)から一般式(I-2au)を含む一般式(Ia-7)



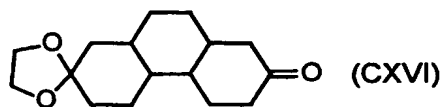
(式中、R、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

### 3-6. 一般式(I-2aa)から一般式(I-2ai)の製造

式(CXV)

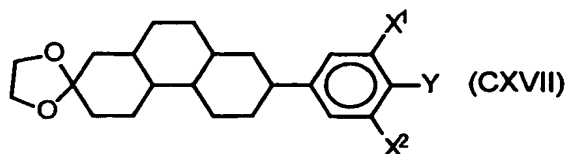


で表される化合物をにピロリジン等の2級アミンを反応させエナミンとし、メチルビニルケトンに反応させた後、酸性条件下で環化した後、金属リチウム等を用い還元することによって製造できる一般式(CXVI)

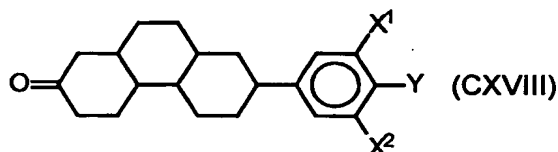


(式中、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)に、一般式(III)を反応させた

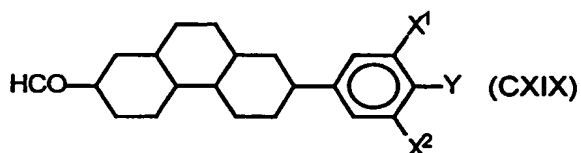
後、酸性触媒存在下で脱水し、引き続きパラジウムカーボン等の金属触媒存在下で還元した後、塩基性条件下で異性化することによって、一般式(CXVII)



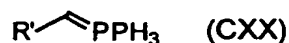
(式中、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。これを酸性条件下で加水分解することで、カルボニル基の保護基を外し、一般式(CXVIII)



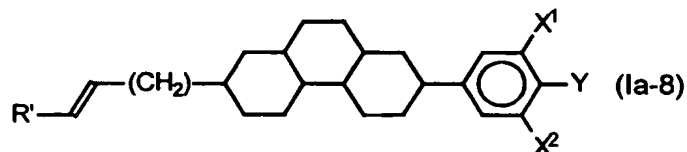
(式中、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)で表される化合物を得る。これに、式(CV)を反応させた後、酸性条件下で加水分解し、引き続き塩基性条件下で異性化することによって、一般式(CXIX)



(式中、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)で表される化合物を得る。これに、式(CV)を反応させ加水分解する工程を任意の回数繰り返した後、一般式(CXX)



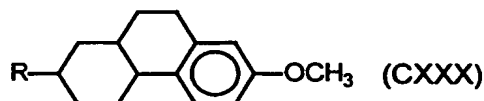
(式中、R'はRは炭素原子数1～15のアルキル基またはアルコキシル基を表す。)を反応させることで任意のアルケニル基を持つ一般式(I-2aa)から一般式(I-2ai)を含む一般式(Ia-8)



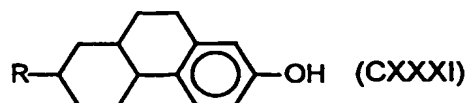
(式中、R'は(CXX)における同じ意味を表し、Y、X¹及びX²は(I)における同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

4. 環Bが1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン骨格を有する一般式(I)の製造

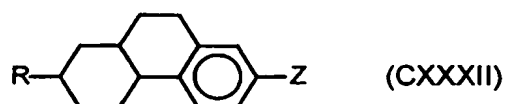
4-1. 一般式(I-2ba)から一般式(I-2bc)及び一般式(I-2ca)から一般式(I-2cc)の製造  
一般式(CXXX)



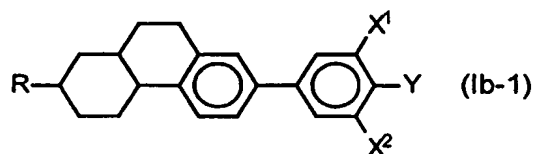
(式中、Rは(I)における同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)で表される化合物を、臭化水素酸等を用いて脱メトキシ化を行い、一般式(CXXXI)



(式中、Rは(I)における同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)で表される化合物を得る。これに、トリフルオロメタンスルホン酸無水物等を反応させることによって一般式(CXXXII)

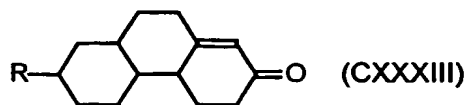


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、Zはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基もしくはp-トルエンスルホニルオキシ基等の脱離基を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得た後、一般式(CIII)をテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(I-2ba)から一般式(I-2bc)及び一般式(I-2ca)から一般式(I-2cc)を含む一般式(Ib-1)

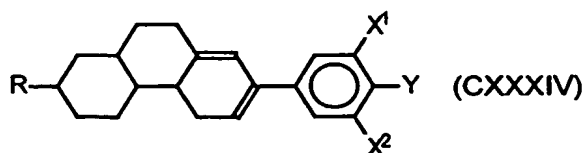


(式中、R、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

4-2. 一般式(I-2ba)から一般式(I-2bc)及び一般式(I-2ca)から一般式(I-2cc)の製造2  
一般式(CXXXIII)

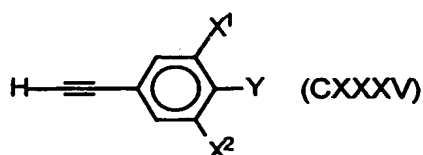


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)に、一般式(CIII)を反応させた後、脱水することによって得られる一般式(CXXXIV)

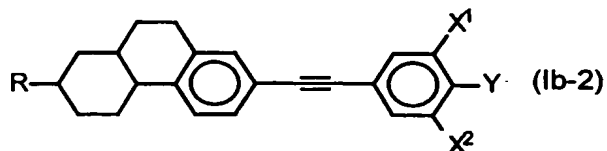


(式中、R、Y、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、Yがシアノ基の場合を除き、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、臭素、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)、クロラニル(テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン)等の酸化剤を用いて酸化することによって、一般式(I-2ba)から一般式(I-2bc)及び一般式(I-2ca)から一般式(I-2cc)を含む一般式(Ib-1)を製造することができる。

4-3. 一般式(I-2bm)から一般式(I-2bo)及び一般式(I-2cm)から一般式(I-2co)の製造  
一般式(CXXXV)

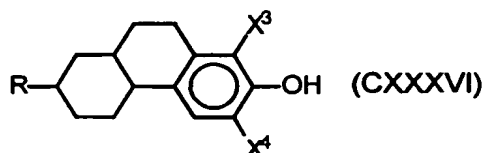


(式中、Y、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表す。)を一般式(CXXXII)と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させることによって、一般式(I-2bm)から一般式(I-2bo)及び一般式(I-2cm)から一般式(I-2co)を含む一般式(Ib-2)

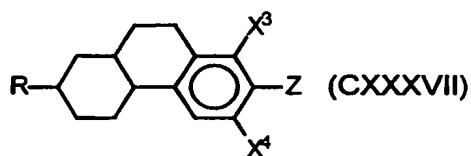


(式中、R、Y、X'及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

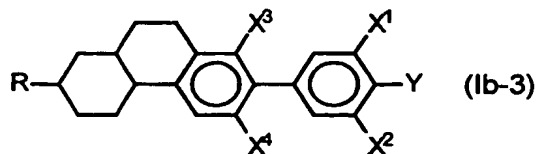
4-4. 一般式(I-2bd)から一般式(I-2bi)及び一般式(I-2cd)から一般式(I-2ci)の製造  
一般式(CXVI)を1-3と同様にして親電子的ハロゲン化剤を用いてハロゲン化した化合物、一般式(CXXXVI)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子及び塩素原子を表すが、X³もしくはX⁴の少なくとも一つは水素原子を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。これに、トリフルオロメタンスルホン酸無水物等を反応させることによって一般式(CXXXVII)

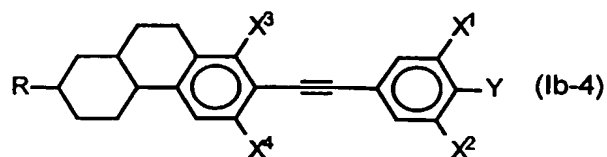


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、Zはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基もしくはp-トルエンスルホニルオキシ基等の脱離基を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得た後、一般式(CIII)をテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させ、得られた異性体をカラムクロマトで分離することによって、一般式(I-2bd)から一般式(I-2bi)及び一般式(I-2cd)から一般式(I-2ci)を含む一般式(Ib-3)



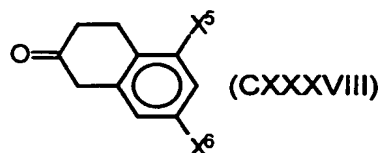
(式中、R、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

4-5. 一般式(I-2bp)から一般式(I-2bu)及び一般式(I-2cp)から一般式(I-2cu)の製造  
 一般式(CXXXVII)に一般式(CXXXV)を、テトラキストリフェニルホスフィンパラ  
 ジウム(0)等の遷移金属触媒存在下に反応させ、得られた異性体をカラムクロマト  
 で分離することによって、一般式(I-2bp)から一般式(I-2bu)及び一般式(I-2cp)から一  
 般式(I-2cu)を含む一般式(Ib-4)

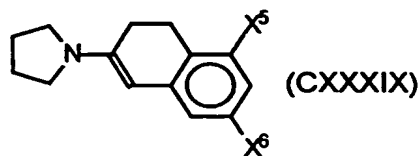


(式中、R、Y、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)に  
 おけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造す  
 ることができる。

4-6. 一般式(I-2bj)から一般式(I-2bl)及び一般式(I-2cj)から一般式(I-2cl)の製造  
 一般式(CXXXVIII)

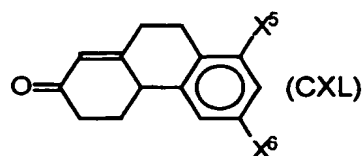


(式中、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>はそれぞれ独立的にフッ素原子もしくは塩素原子を表す。)で表  
 される化合物にピロリジン等の2級アミンを反応させエナミンとし一般式(CXXXI  
 X)

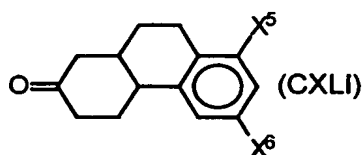


(式中、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(CXXXVIII)におけると同じ意味を表す。)を得る。これに、メ

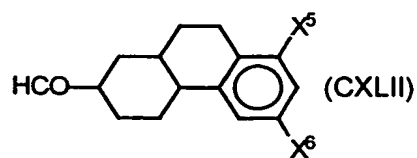
チルビニルケトンを反応させた後、酸性条件下で環化することによって製造できる一般式(CXL)



(式中、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(CXXXVIII)におけると同じ意味を表す。)を金属リチウム等を用い還元し、一般式(CXLI)

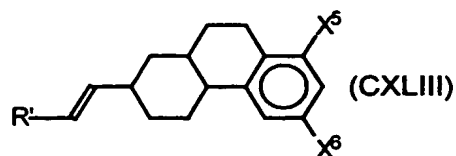


(式中、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(CXXXVIII)におけると同じ意味を表す。)を得、これに式(CV)を反応させた後、酸性条件下で加水分解し、引き続き塩基性条件下で異性化することによって、一般式(CXLII)

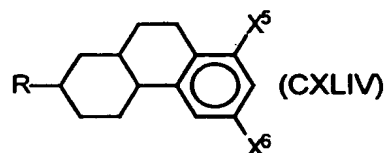


(式中、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(CXXXVIII)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)で表される化合物を得る。この化合物に一般式(CXX)を反応させ、一般式(CXLIII)

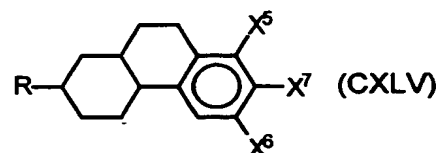




(式中、R'は(CXX)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(CXXXVIII)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。ここで、一般式(CXX)に替えて式(CV)を反応させ加水分解する工程を繰り返した後、一般式(CXX)を反応させることで任意のアルケニル基を製造することも可能である。一般式(CXLIII)をパラジウムカーボン等の遷移金属触媒を用い接触還元して、一般式(CXLIV)

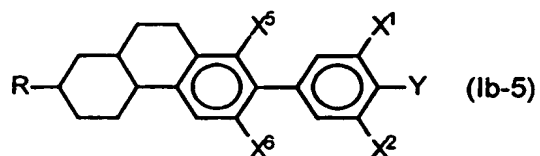


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(CXXXVIII)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。この化合物を、ブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、臭素もしくはヨウ素を反応させて得られる一般式(CXLV)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X'及びX<sup>6</sup>は(CXXXVIII)におけると同じ意味を表し、X'は臭素原子もしくはヨウ素原子を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)と一般式(CIII)を反応させることによって一般式(I-2bj)から一

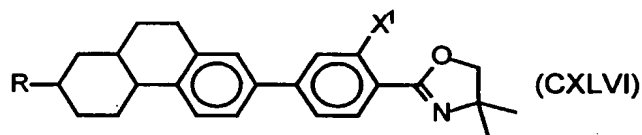
般式(I-2bl)及び一般式(I-2cj)から一般式(I-2cl)を含む一般式(Ib-5)



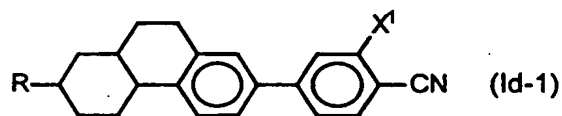
(式中、R、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びYは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>1</sup>及びX<sup>6</sup>は(CXXXVIII)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

#### 4-7. 一般式(I-2da)及び一般式(I-2db)の製造

一般式(CXXXII)に一般式(CVIII)を反応させることによって得られる一般式(CXLVI)

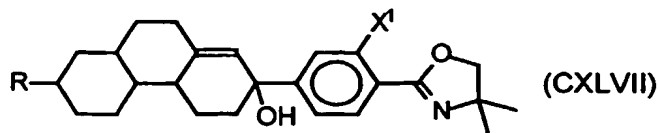


(式中、R及びX<sup>1</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をオキシ塩化リン等を用いて保護基を外すことによって一般式(I-2da)及び一般式(I-2db)を含む一般式(Id-1)

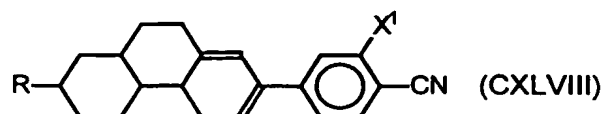


(式中、R及びX<sup>1</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

一般式(CXXXIII)に一般式(CVIII)を反応させることで一般式(CXLVII)



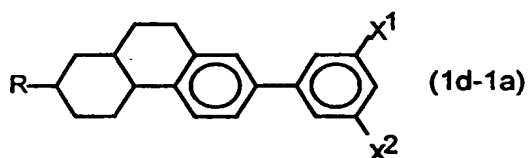
(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造し、これにオキシ塩化リン等を反応させることにより、脱保護と脱水を行い一般式(CXLVIII)



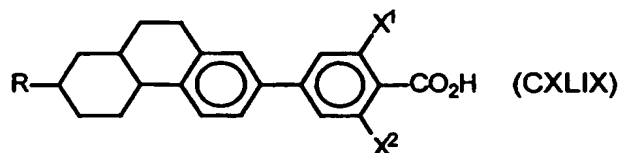
(式中、R及びX'は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。これを、臭素、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)、クロラニル(テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン)等の酸化剤を用いて酸化することによって、一般式(I-2da)及び一般式(I-2db)を含む一般式(Id-1)を製造することができる。

#### 4-8. 一般式(I-2dc)の製造

すでに製造法を記載した一般式(Id-1)においてYが水素原子の化合物一般式(Id-1a)

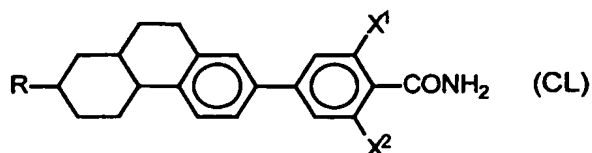


(式中、R、X'及びX'2は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(CXLIX)

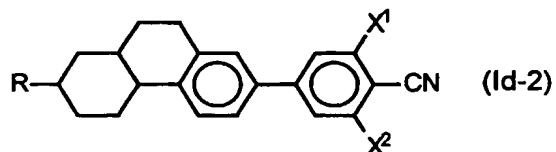


(式中、R、X'及びX'2は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、

シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(CL)

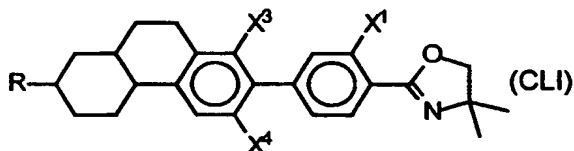


(式中、R、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによって一般式(I-2dc)を含む一般式(Id-2)

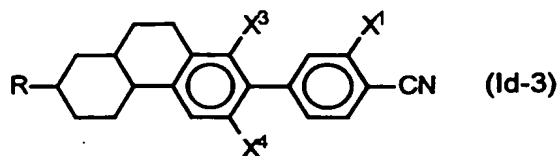


(式中、R、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

4-9. 一般式(I-2dd)から一般式(I-2de)及び一般式(I-2dg)から一般式(I-2dh)の製造  
一般式(CXXXVI)にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下一般式(CVIII)を反応させることによって一般式(CLI)



(式中、R及びX¹は(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。一般式(CLI)をオキシ塩化リン等を用いて脱保護し、得られた異性体の混合物をカラムクロマトで分離することによって、一般式(I-2dd)から一般式(I-2de)及び一般式(I-2dg)から一般式(I-2dh)を含む一般式(Id-3)

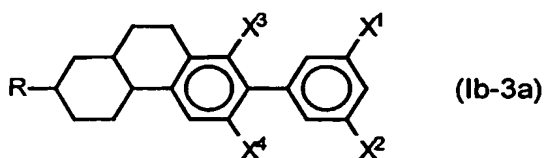


(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

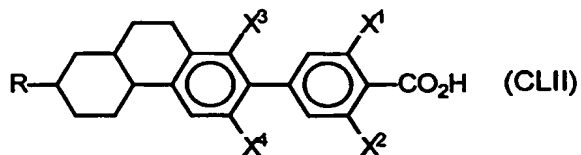
#### 4-10. 一般式(I-2df)及び一般式(I-2di)の製造

すでに製造法を記載した一般式(Ib-3)においてYが水素原子の化合物一般式(Ib-3

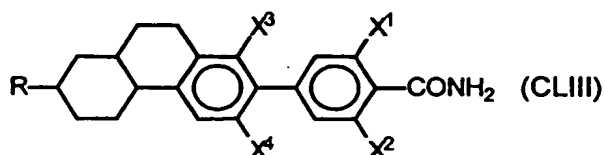
a)



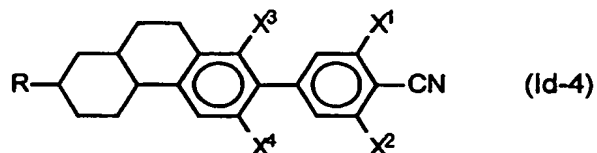
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(CLII)



(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(XXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(CLIII)



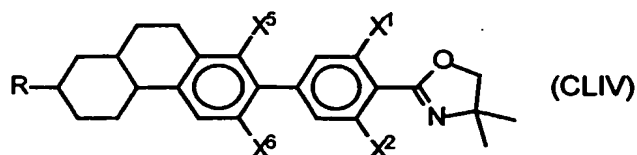
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによって一般式(I-2df)及び一般式(I-2di)を含む一般式(Id-4)



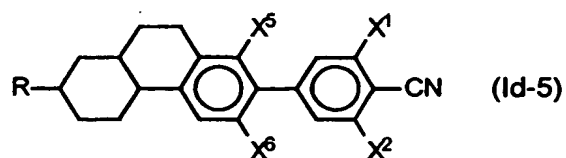
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表すが、水素原子の場合を除き、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

#### 4-11. 一般式(I-2dj)及び一般式(I-2dk)の製造

一般式(CXLV)にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)等の遷移金属触媒存在下一般式(CVIII)を反応させることによって一般式(CLIV)



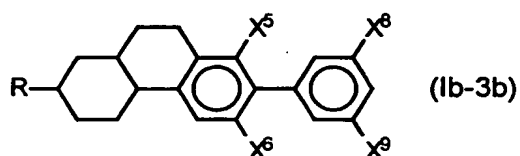
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(CXXXIX)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。一般式(CLIV)をオキシ塩化リン等を用いて脱保護することによって、一般式(I-2dj)及び一般式(I-2dk)を含む一般式(Id-5)



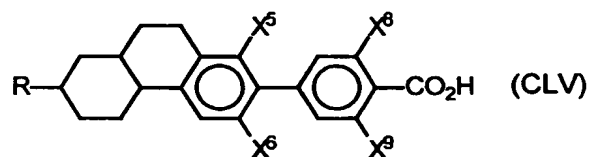
(式中、R、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXIX)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

#### 4-12. 一般式(I-2dl)の製造

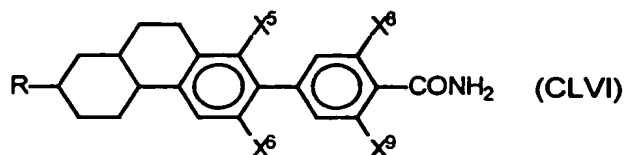
すでに製造法を記載した一般式(Ib-3)においてYが水素原子の化合物一般式(Ib-3b)



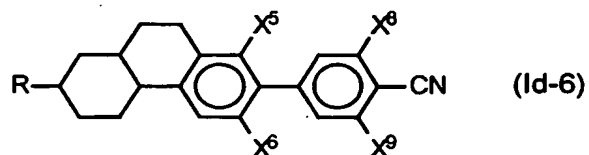
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXIX)におけると同じ意味を表し、X<sup>8</sup>及びX<sup>9</sup>はそれぞれ独立的にフッ素原子もしくは塩素原子を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(CLV)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXIX)におけると同じ意味を表し、X<sup>8</sup>及びX<sup>9</sup>はそれぞれ独立的にフッ素原子もしくは塩素原子を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、酸クロリドにした後、アンモニアを反応させて得られる一般式(CLVI)

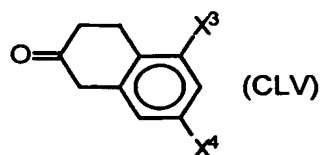


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(CXXXIX)におけると同じ意味を表し、X<sup>8</sup>及びX<sup>9</sup>はそれぞれ独立的にフッ素原子もしくは塩素原子を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによって一般式(I-2dl)を含む一般式(Id-6)

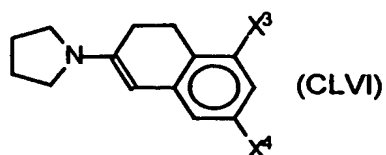


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は(CXXXIX)におけると同じ意味を表し、X<sup>8</sup>及びX<sup>9</sup>はそれぞれ独立的にフッ素原子もしくは塩素原子を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

4-13. 一般式(I-2dm)から一般式(I-2do)及び一般式(I-2dp)から一般式(I-2du)の製造  
一般式(CLIV)

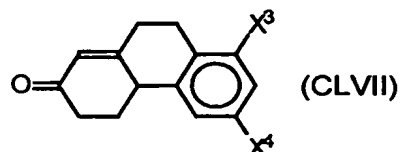


(式中、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)におけると同じ意味を表す。)で表される化合物をにピロリジン等の2級アミンを反応させエナミンとし一般式(CLVI)

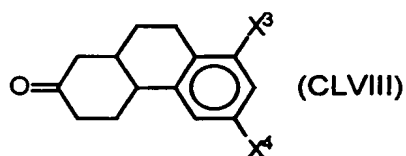




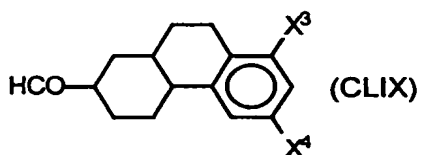
(式中、 $X^3$ 及び $X^4$ は(CXXXVI)におけると同じ意味を表す。)を得る。これに、メチルビニルケトンと反応させた後、酸性条件下で環化することによって製造できる一般式(CLVII)



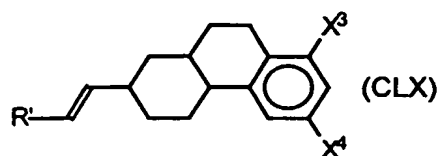
(式中、 $X^3$ 及び $X^4$ は(CXXXVI)におけると同じ意味を表す。)を金属リチウム等を用い還元し、一般式(CLVIII)



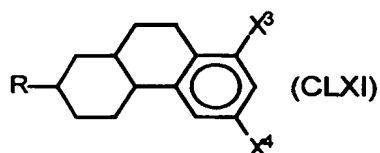
(式中、 $X^3$ 及び $X^4$ は(CXXXVI)におけると同じ意味を表す。)を得、これに式(CV)と反応させた後、酸性条件下で加水分解し、引き続き塩基性条件下で異性化することによって、一般式(CLIX)



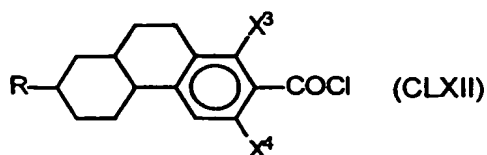
(式中、 $X^3$ 及び $X^4$ は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)で表される化合物を得る。この化合物に一般式(CXX)と反応させ、一般式(CLX)



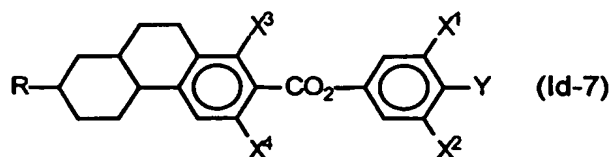
(式中、R'は(CXX)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。ここで、一般式(CXX)に替えて式(CV)を反応させ加水分解する工程を繰り返した後、一般式(CXX)を反応させることで任意のアルケニル基を製造することも可能である。一般式(CLX)をパラジウムカーボン等の遷移金属触媒を用い接触還元して、一般式(CLXI)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。この化合物に塩化アルミニウム等のルイス酸触媒存在下、シュウ酸ジクロリド等を反応させて得られる一般式(CLXII)



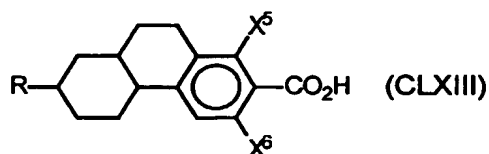
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は(CXXXVI)におけると同じ意味を表す。)と一般式(CIII)を反応させ、異性体が存在する場合はカラムクロマトにより分離することにより一般式(I-2dm)から一般式(I-2do)及び一般式(I-2dp)から一般式(I-2du)を含む一般式(Id-7)



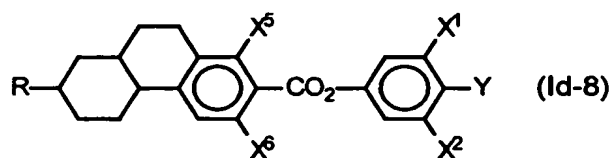
(式中、R、X¹、X²及びYは(I)におけると同じ意味を表し、X³及びX⁴は(CXXXVI)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

#### 4-14. 一般式(I-2dv)から一般式(I-2dx)の製造

一般式(XLIV)をブチルリチウム等のアルキルリチウムによりリチオ化した後、炭酸ガスを反応させて得られる一般式(CLXIII)

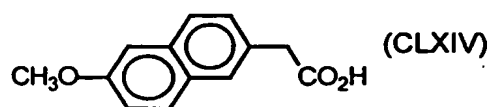


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、X⁵及びX⁶は(CXXXIX)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を酸クロリドした後、一般式(CXIV)を反応させることで、一般式(I-2dv)から一般式(I-2dx)を含む一般式(Id-8)

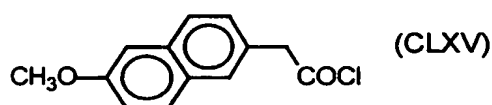


(式中、R、Y、X¹及びX²は(I)におけると同じ意味を表し、X⁵及びX⁶は(CXXXIX)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造することができる。

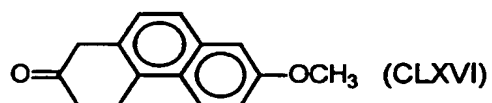
#### 5. 環Bが1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン骨格を有する一般式(I)の製造式(CLXIV)



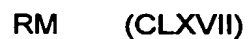
で表される化合物に塩化チオニル等のハロゲン化剤を反応させることにより、式 (CLXV)



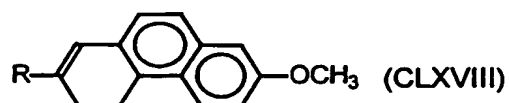
を得る。これに、塩化アルミニウム等のルイス酸存在下エチレンガスを反応させることにより、式 (CLXVI)



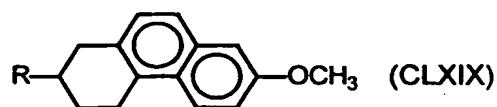
を得た後、一般式 (CLXVII)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、MはMgX(Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。)もしくはLi等の金属原子、B(OH)<sub>2</sub>、SiF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表す。)の化合物を反応させた後、酸触媒存在下で脱水することによって一般式 (CLXVIII)

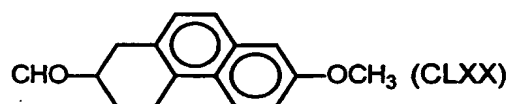


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表す。)をパラジウムカーボン等の遷移金属触媒を用い二重結合を還元した後、カリウム-*t*-ブトキシド等の強塩基を用いて異性化することによって、一般式 (CLXIX)

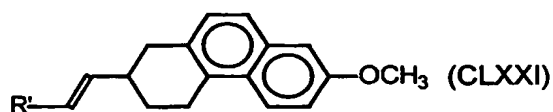


(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造する。

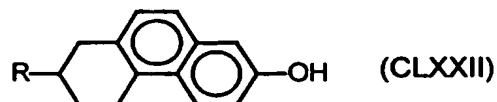
また、式(CLXV)に式(CV)を反応させた後、酸性条件下で加水分解し、引き続き塩基性条件下で異性化することによって、式(CLXX)



(式中、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)で表される化合物を得る。  
この化合物に一般式(CXX)を反応させ、一般式(CLXXI)

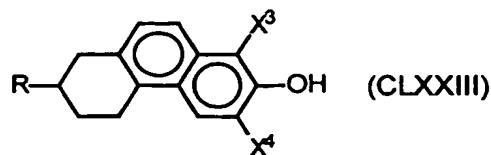


(式中、R'は式(CXX)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を得る。ここで、一般式(CXX)に替えて式(CV)を反応させ加水分解する工程を繰り返した後、一般式(CXX)を反応させることで任意のアルケニル基を製造することが可能である。得られた一般式(CLXIX)もしくは一般式(CLXXI)を臭化水素酸等を用いてフェノールの脱保護を行い一般式(CLXXII)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造する。これに、一般式(CXXXVI)の製造に用いたと同様なハロゲン

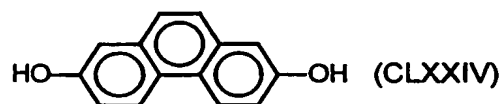
化剤を反応させることによって一般式(CLXXIII)



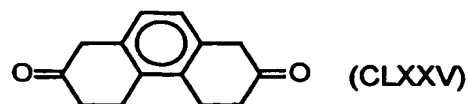
(式中、R、X³及びX⁴は(I)におけると同じ意味を表し、シクロヘキサン環の立体はトランスを表す。)を製造できる。得られた一般式(CLXXII)を前述の1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン骨格を有する一般式(I)の製造で記載した一般式(CXXXI)の代わりに用いることによって、対応する1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン骨格を有する化合物を製造することができる。また、一般式(CLXXIII)を一般式(CXXXVI)に代えて用いることにより対応する化合物を製造することができる。

6. 環Bが1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン骨格を有する一般式(I)の製造

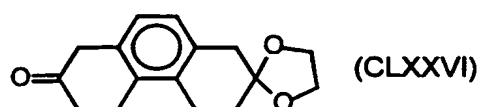
式(CLXXIV)



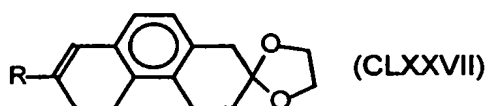
で表される化合物をパラジウム、ルテニウム、白金等の金属触媒存在下水素により芳香環を部分還元することにより、式(CLXXV)



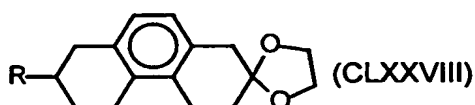
を得る。この化合物の、カルボニル基の片方のみをジオールにより保護した式(CLXXVI)



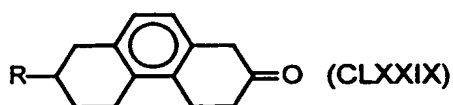
を得た後、一般式(CLXXVII)を反応させ酸触媒存在下脱水することにより一般式(C LXXVII)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表す。)を得る。この化合物の二重結合を金属触媒存在下、水素により還元することにより一般式(CLXXVIII)



(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表す。)を得る。この化合物を酸触媒存在下で脱保護することによって一般式(CLXXIX)



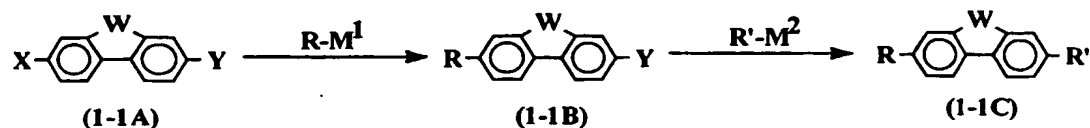
(式中、Rは(I)におけると同じ意味を表す。)を製造する。得られた一般式(CLXXIX)を前述のテトラデカヒドロフェナントレン骨格を有する一般式(I)の製造で記載した一般式(CII)の代わりに用いることによって、対応する1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン骨格を有する化合物を製造することができる。

## 7. その他の一般式(I)の製造 1

7-1. 一般式(I-3ab)から一般式(I-3ad)、一般式(I-3ba)から一般式(I-3bd)及び一般式(I

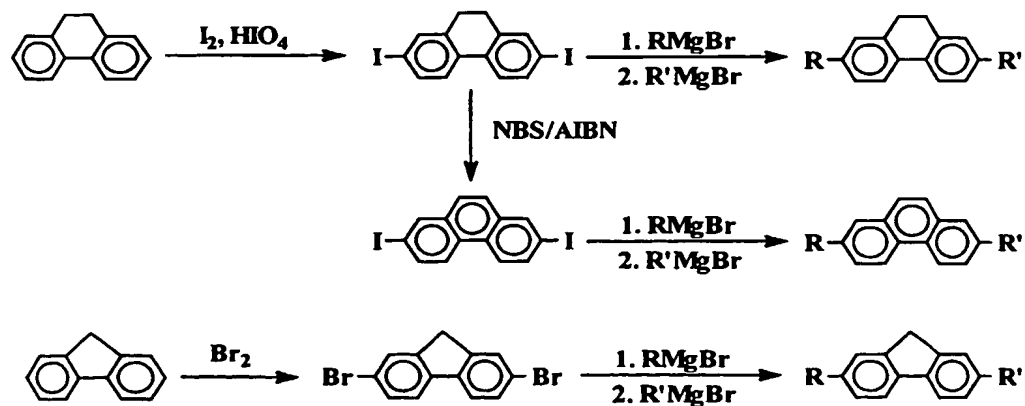
-3bi)から一般式(I-3bu)の製造

次の様に製造することが出来る。



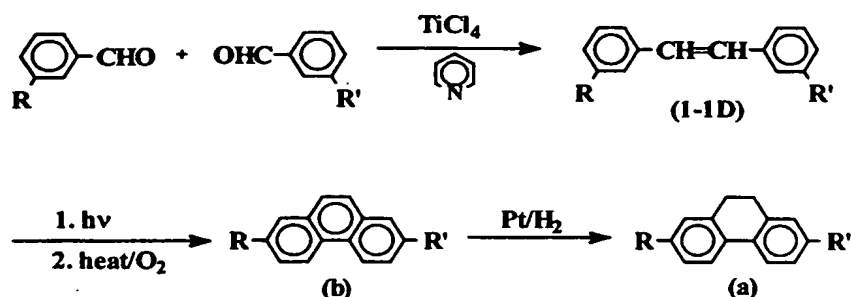
(式中、Wは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ を表し、X、Yは独立に塩素、臭素、ヨウ素、p-トルエンスルホニル基、メタンスルホニル基あるいはトリフルオロメタンスルホニル基等の脱離基を表し、R、R'はアルキル基、アルケニル基を表し、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>はMgCl、MgBr、MgI、Li、B(OH)<sub>2</sub>等の金属イオンを表す。)即ち、適当な脱離基を有する一般式(I-1A)で表される化合物と、一般式R-M<sup>1</sup>で代表される有機金属化合物とをパラジウム錯体、ニッケル錯体等の遷移金属触媒存在下反応させ一般式(I-1B)で表される化合物を得、更に、一般式R'-M<sup>2</sup>で代表される有機金属化合物を反応させ一般式(I-3ab)、一般式(I-3ba)及び一般式(I-3bi)を含む一般式(I-1C)で表される化合物を製造することが出来る。

化合物(I-1A)は公知の方法により容易に調製できる。Yが臭素或いはヨウ素である場合の一例を挙げる。



また、Wが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される化合物の場合には、次の様な方法によっても製造することが出来る。



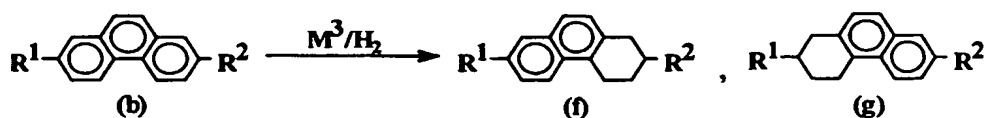


(式中、R、R'は上記と同じ。)

即ち、2種類のベンズアルデヒド誘導体を四塩化チタン・ピリジンコンプレックスを用いてクロスカップリングを行い、一般式(I-1D)で表されるスチルベン誘導体に導く。これを光異性化、酸化的に熱環化させることにより一般式(b)で表される化合物を製造することが出来る。更に、Pd-C、Rh-C、Pt-C、Pd(OH)<sub>2</sub>等の遷移金属触媒存下水素添加することにより一般式(a)で表される化合物を製造することが出来る。

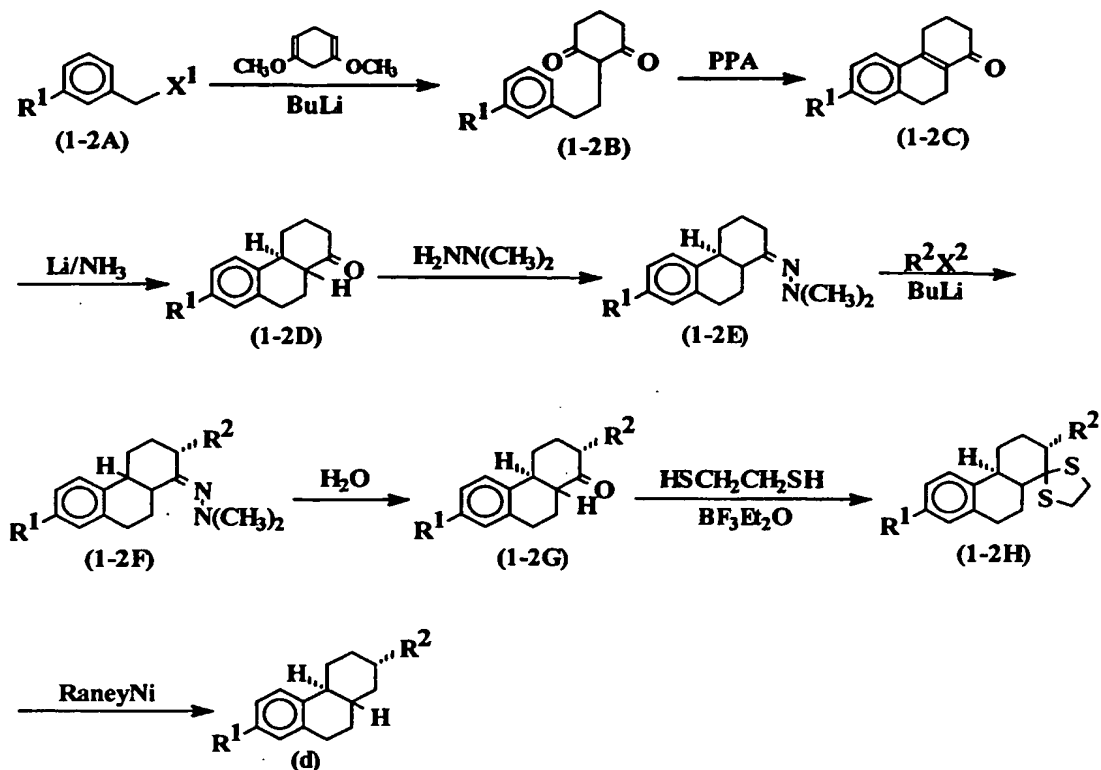
7-2. 一般式(I-3ah)から一般式(I-3ap)及び一般式(I-3be)から一般式(I-3bh)の製造次の様に製造することが出来る。

一般式(f)或いは(g)で表される化合物の場合には、7-1で得られた一般式(b)で表される化合物を、Pd-C、Rh-C、Pt-C、Pd(OH)<sub>2</sub>等の遷移金属触媒存在下部分的に水素添加することにより製造することが出来る。



(以降、R<sup>1</sup>はR、R<sup>2</sup>はR'と同じ、M<sup>3</sup>はPd-C、Rh-C、Pt-C、Pd(OH)<sub>2</sub>等の遷移金属を表す。)

また、一般式(d)もしくは(e)で表される化合物の場合には次式の様に製造することができる。

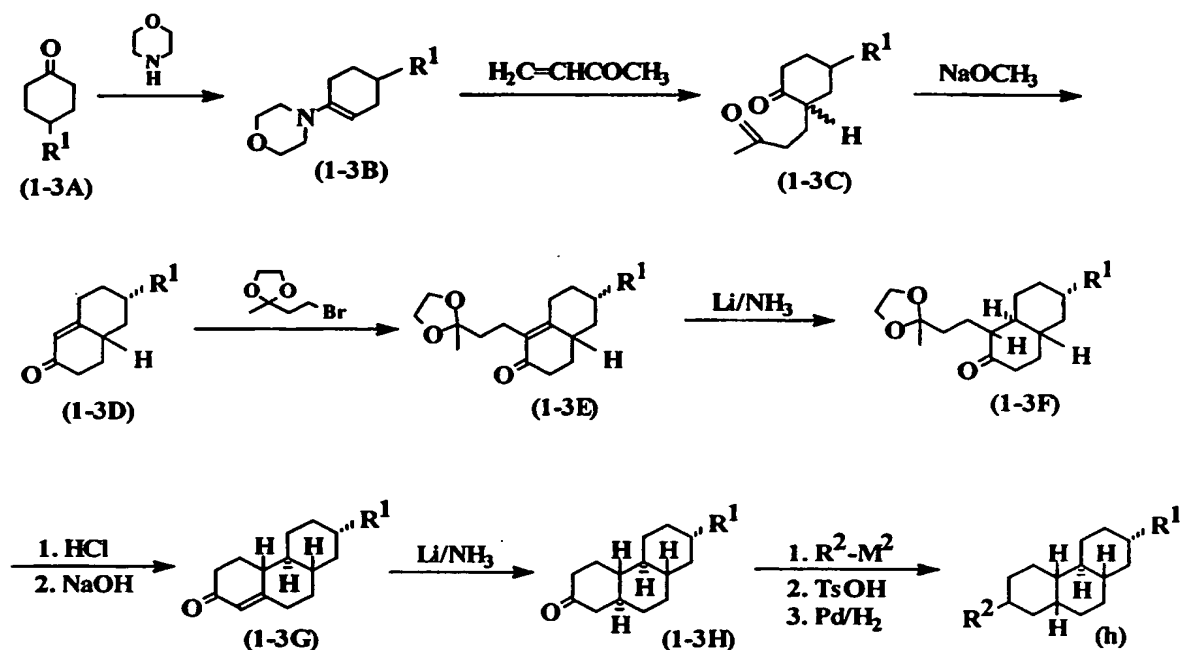


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は上記と同じ。 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は塩素、臭素もしくはヨウ素を表す。)

即ち、一般式(1-2A)で表されるベンジルハライド誘導体に、1,5-ジメトキシシクロヘキサ-1,4-ジエンのアニオンを反応させ一般式(1-2B)で表される1,3-シクロヘキサノン誘導体とした後、リン酸、硫酸等を用いて脱水環化し一般式(1-2C)で表されるエノンを製造する。これをBirch還元し飽和ケトンとした後ヒドラジンと反応させ一般式(1-2E)で表されるイミン誘導体のアニオンを調製する。これにアルキル或いはアリルハライドを反応させ $\text{R}^2$ を導入する。加水分解後再生したカルボニル基を、例えばジチアン誘導体とした後ラネーニッケル等で還元し一般式(I-3ah)及び一般式(I-3be)を含む一般式(d)を製造することが出来る。

### 7-3. 一般式(I-3aa)及び一般式(I-3ae)から一般式(I-3ag)の製造

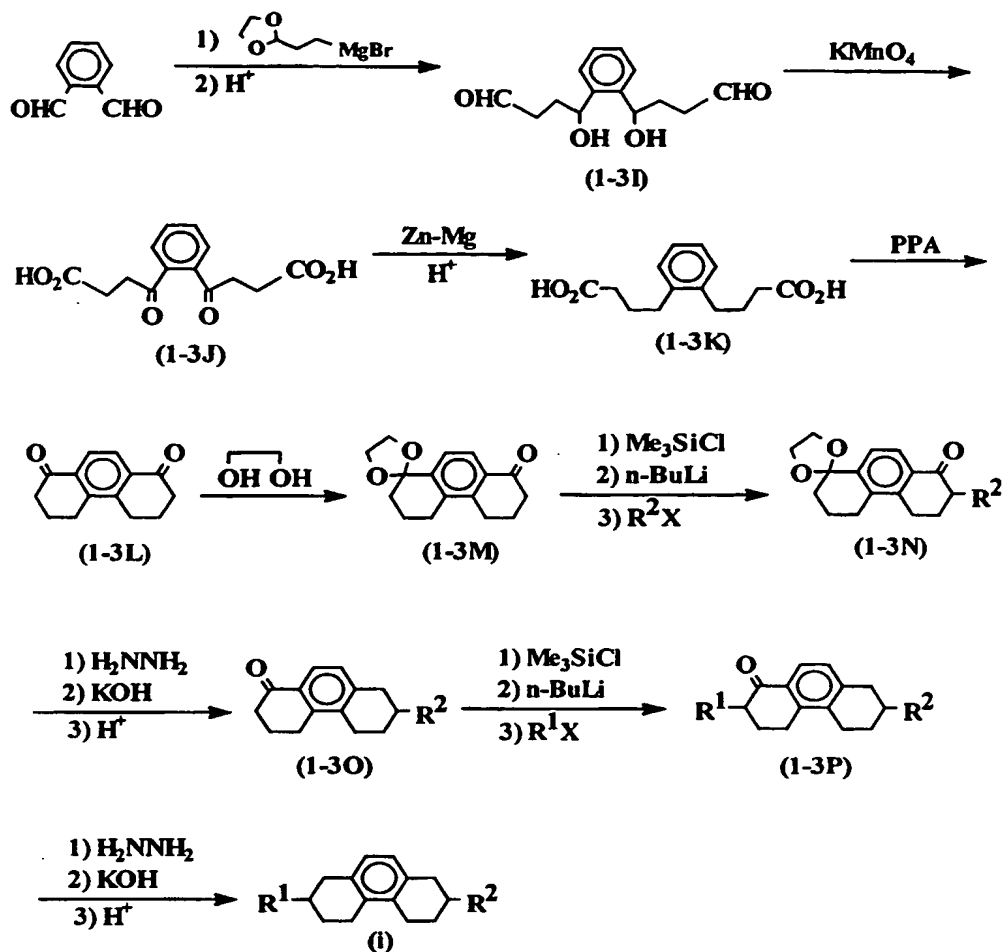
一般式(h)で表される化合物の場合には次式の様に製造することができる。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{M}^2$ は上記と同じ。)

即ち、一般式(1-3A)で表されるシクロヘキサノン誘導体をエナミンとした後、3-ブテン-2-オンを反応させジケトン(1-3C)とする。ロビンソン環化反応により環化し、2-(2-ブロモエチル)-2-メチル-1,3-ジオキソランと反応させ、次いで、これにBirch還元、アルドール縮合、再びBirch還元を行い一般式(1-3H)で表されるフェナントレン誘導体を製造する。次に、有機金属試薬 $\text{R}^2\text{-M}^2$ を反応させ $\text{R}^2$ を導入し、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下脱水し更に、Pd-C、Rh-C、Pt-C、 $\text{Pd(OH)}_2$ 等の遷移金属触媒存在下水素添加することにより一般式(I-3aa)を含む一般式(h)を製造することが出来る。

一般式(i)で表される化合物の場合には次式の様に製造することができる。



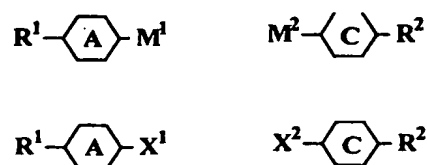
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{X}$ は上記と同じ。)

即ち、フタルアルデヒドを臭化3、3-エチレンジオキシプロピルマグネシウムと反応させて6炭素増炭し、ヒドロキシアルデヒド誘導体(1-3I)とする。過マンガン酸カリウム等の酸化剤で酸化し、ケトカルボン酸(1-3J)とした後、カルボニル基を亜鉛アマルガム等で還元しカルボン酸(1-3K)とする。ポリリン酸(PPA)、硫酸等を用いて脱水環化し一般式(1-3L)で表されるオクタヒドロフェナントレンジオンを製造する。次に、一方のカルボニル基を保護した後、例えばシリルエノールエーテル等を経由して置換基 $\text{R}^2$ を導入する。保護基を外し同様の反応を行い反対側に置換基 $\text{R}^1$ を導入することにより一般式(I-3ae)を含む一般式(i)で表される化合物を製造することが出来る。

7-4. 一般式(I-3ca)から一般式(I-3ct)、一般式(I-3da)から一般式(I-3dp)、一般式(I-3e

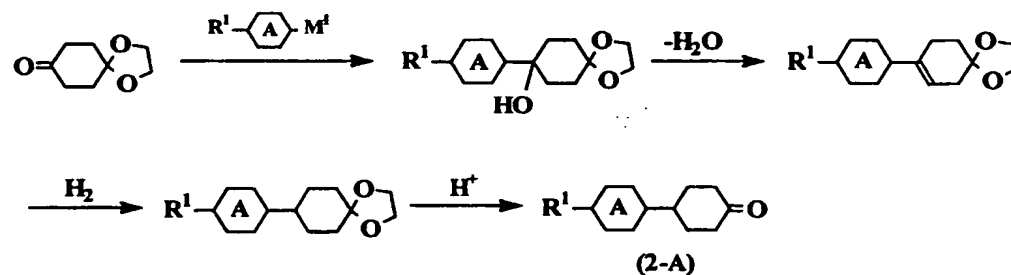
a)から一般式(I-3em)、一般式(I-3fa)から一般式(I-3fx)、一般式(I-3ga)から一般式(I-3gp)および一般式(I-3ha)から一般式(I-3hr)の製造(n、mの少なくとも一方は1であり、 $L^1$ 、 $L^2$ が単結合の場合)

一般的には、た有機金属試薬 $R-M^1$ 或いは $R^1-M^2$ やハロゲン化物 $R^1-X^1$ 或いは $R^2-X^2$ の代わりに



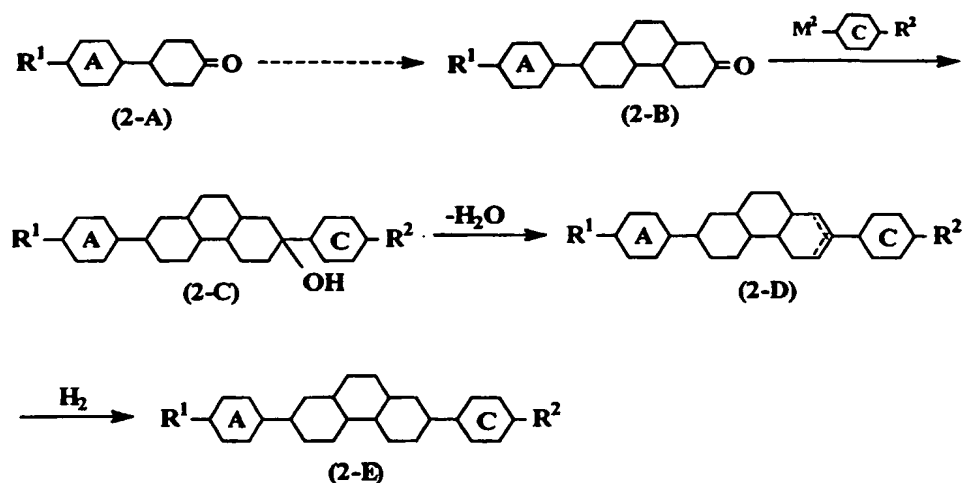
(式中、環A、環Cは一般式(I)におけるのと同じ意味を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ ； $M^1$ 、 $M^2$ ； $X^1$ 、 $X^2$ は上記と同じ。)

等を用いることにより、或いは対応するケトン、アルデヒド等を予め調製しておくことにより製造することが出来る。例えば、下記の様に1,4-シクロヘキサジオンモノアセタールに環Aを含む有機金属試薬を反応させ、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下脱水した後、Pd-C、Rh-C、Pt-C、 $Pd(OH)_2$ 等の遷移金属触媒存下水素添加することにより還元し保護基を外すことによりシクロヘキサノン誘導体(2-A)を製造することが出来る。



(式中、環A、 $R^1$ 、 $M^1$ は上記と同じ。)

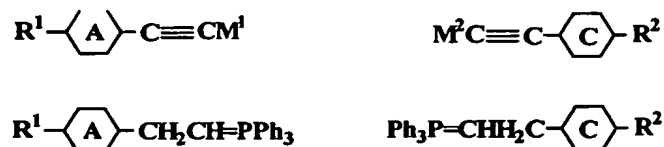
これを一般式(h)で表される化合物の製造法に応用すると、テトラデカヒドロフェナントレノン(2-B)を製造することが出来る。更に、環Cを含む有機金属試薬を反応させアルコール(2-C)を得る。これをp-トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下脱水した後、Pd-C、Rh-C、Pt-C、 $Pd(OH)_2$ 等の金属触媒存下水素添加することにより一般式(I)で表される化合物(2-D)を製造することが出来る。



(式中、環A、環C； $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ； $\text{M}^2$ は上記と同じ。)

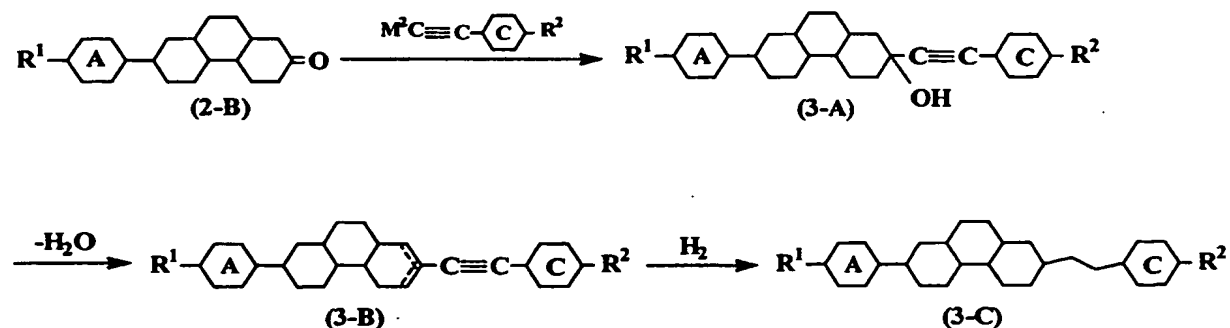
7-5. 一般式(3-C)の製造( $n$ 、 $m$ の少なくとも一方は1であり、 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ が単結合か $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2$ で、少なくとも一方は $\text{CH}_2\text{CH}_2$ である場合)

一般的には、上記(1)で用いた有機金属試薬 $\text{R}-\text{M}^1$ 或いは $\text{R}^1-\text{M}^2$ の代わりに下記の試薬を用いることにより製造することが出来る。



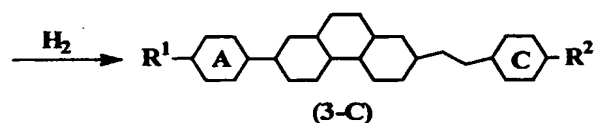
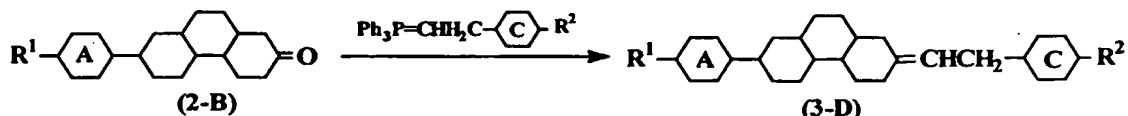
(式中、環A、環C； $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ； $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ は上記と同じ。)

上記化合物(2-E)を誘導した同じ中間体(2-B)を用いる製造法を例示すると



(式中、環A、環C； $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ； $\text{M}^2$ は上記と同じ。)

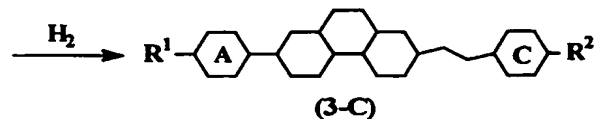
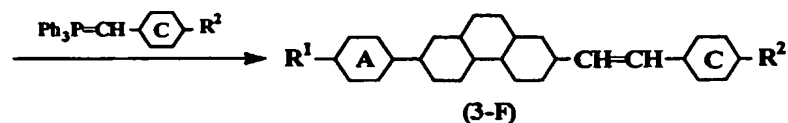
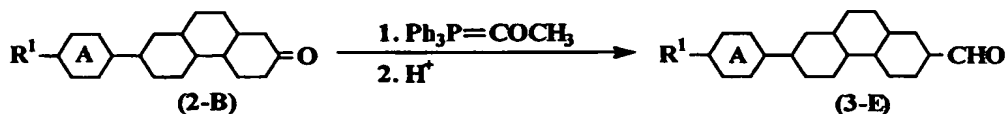
即ち、テトラデカヒドロフェナントレン(2-B)に環Cを含む有機金属試薬(アセチリド)を反応させアルコール(3-A)を得る。これをp-トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下脱水した後、Pd-C、Rh-C、Pt-C、Pd(OH)<sub>2</sub>等の金属触媒存在下水素添加することにより一般式(I)で表される化合物(3-C)を製造することが出来る。同様に



(式中、環A、環C；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は上記と同じ。)

テトラデカヒドロフェナントレン(2-B)に環Cを含むウィッティヒ試薬を反応させオレフィン(3-D)を得る。これをPd-C、Rh-C、Pt-C、Pd(OH)<sub>2</sub>等の金属触媒存在下水素添加することにより一般式(I)で表される化合物(3-C)を製造することが出来る。

更に、以下の様にしても製造することが出来る。



(式中、環A、環C；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は上記と同じ。)

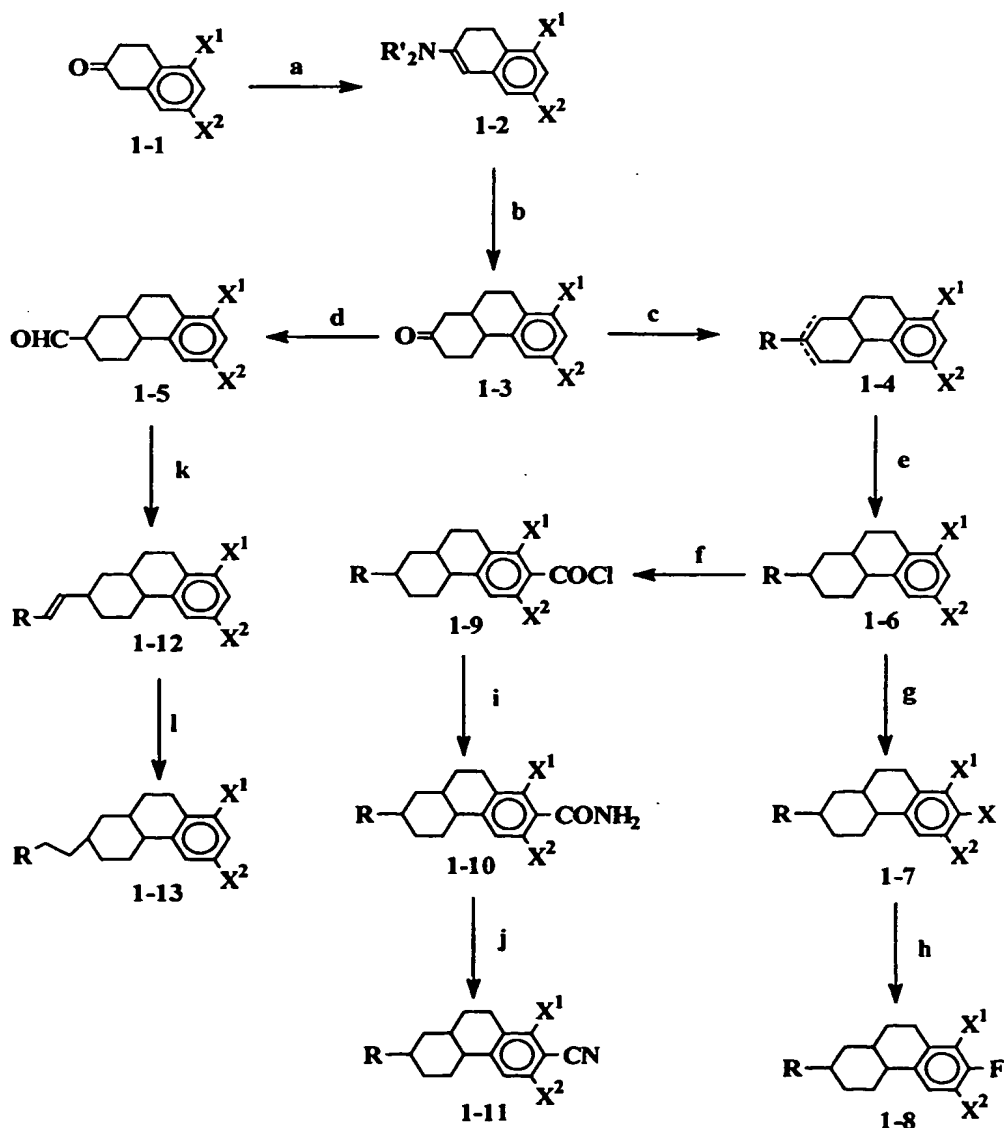
即ち、テトラデカヒドロフェナントレン(2-B)にメトキシメチルイリドを反応さ

せ加水分解することによりアルデヒド(3-E)を得る。これに環Cを含むウィッティヒ試薬を反応させオレフィン(3-F)を得る。これをPd-C、Rh-C、Pt-C、Pd(OH)<sub>2</sub>等の金属触媒存在下水素添加することにより一般式(I)で表される化合物(3-C)を製造することが出来る。

## 8. その他の一般式(I)の製造

8-1. 一般式(I-3dd)から一般式(I-3dg)、一般式(I-3be)から一般式(I-3bh)の製造(Zがハロゲン、シアノ基等の極性基の場合)

以下の様にして製造出来る。



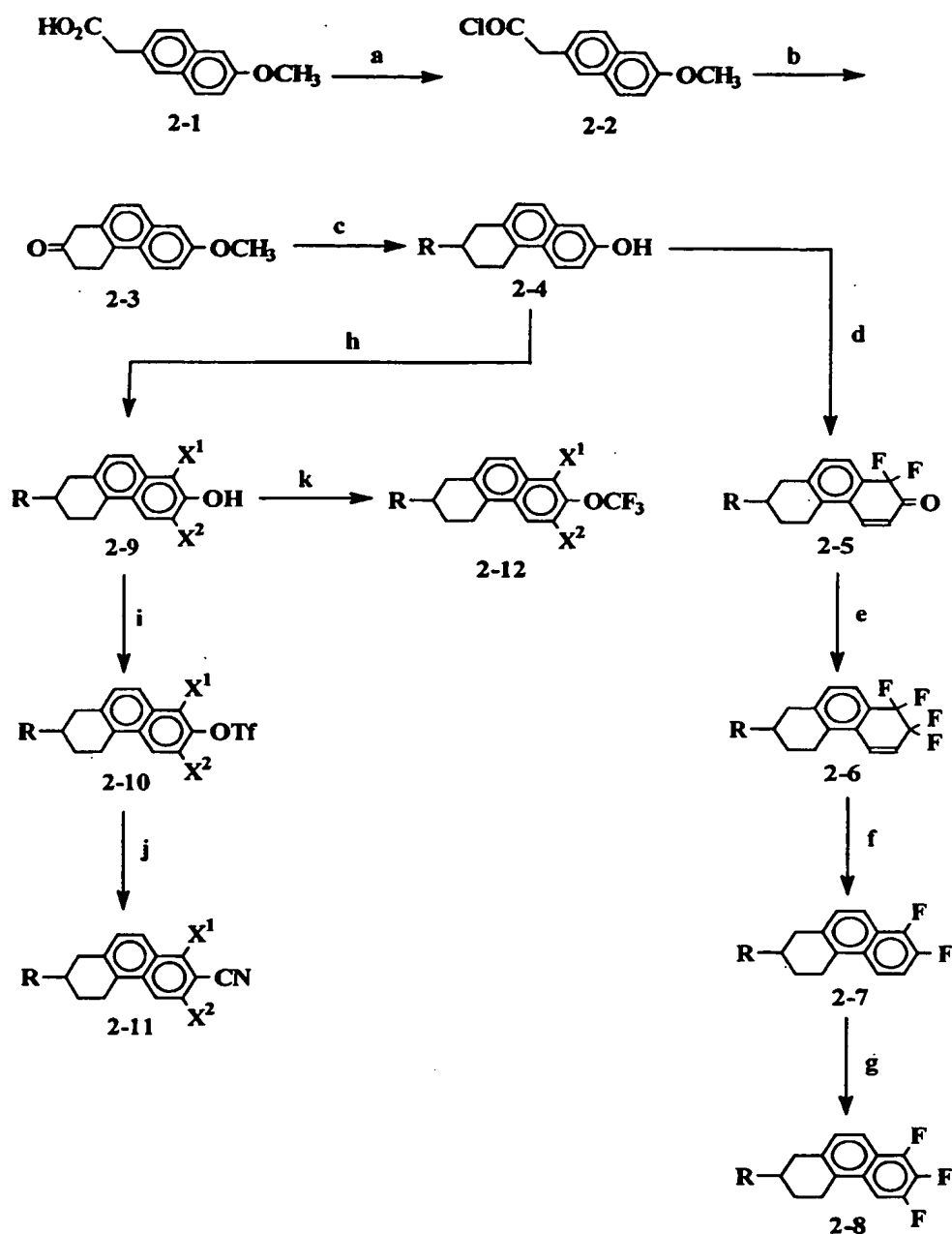


(式中、R、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は一般式(I)と同じ意味を表し、R'はアルキル基、Xはヨウ素もしくは臭素を表す。)

ケトン(1-1)にモルホリン、ピロリジン等の2級アミンを反応させエナミン(1-2)を調製する(a)。次に、メチルビニルケトンに反応させた後、酸性条件下で環化することにより得られるエノン誘導体をBirch還元し、オクタヒドロフェナントロン(1-3)を製造する(b)。化合物(1-3)に有機金属試薬(R-M)(MはMgCl、MgBr、MgI、Li、B(OH)<sub>2</sub>等の含金属基を表す。)を反応させ、得られたアルコールをp-トルエンスルホン酸等の酸触媒で脱水し、オレフィン誘導体(1-4)を得る(c)。これをPd-C、Rh-C、Pt-C、Pd(OH)<sub>2</sub>等の金属触媒存在下水素添加することにより、オクタヒドロフェナントレン誘導体(1-6)を製造することが出来る(e)。更に、金属リチウムとヨウ素もしくは臭素を用いてハロゲン化物(1-7)とした後(g)、フッ化カリウム等を反応させフッ素誘導体(1-8)を製造することが出来る(h)。または、金属リチウムとMEC-31等のフッ素化剤とを用いて(1-6)から1工程で(1-8)に導くことも可能である。また、フェナントレノン(1-3)にウィッティヒ試薬(CH<sub>3</sub>OCH=PPh<sub>3</sub>)を反応させ加水分解することによりアルデヒド(1-5)を得る(d)。これにウィッティヒ試薬(RCH=PPh<sub>3</sub>)を反応させオレフィン(1-12)を得る(k)。これをPd-C等の金属触媒存在下水素添加することによりLがエチレン鎖である化合物(3-C)を製造することが出来る(l)。また、化合物(1-6)に塩化アルミニウム等のルイス酸触媒存在下、シュウ酸ジクロリド等を反応させて得られる酸クロリド(1-9)(f)にアンモニアを反応させてアミド(1-10)とした後(i)、硫酸、オキシ塩化リン等を用いて脱水することによりシアノ誘導体(1-11)を製造することが出来る(j)。

8-2. 一般式(I-3ah)から一般式(I-3ap)、一般式(I-3dh)から一般式(I-3dp)の製造(Zがハロゲン、シアノ基等の極性基の場合)

以下の様にして製造出来る。



(式中、R、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は一般式(I)と同じ意味を表す。)

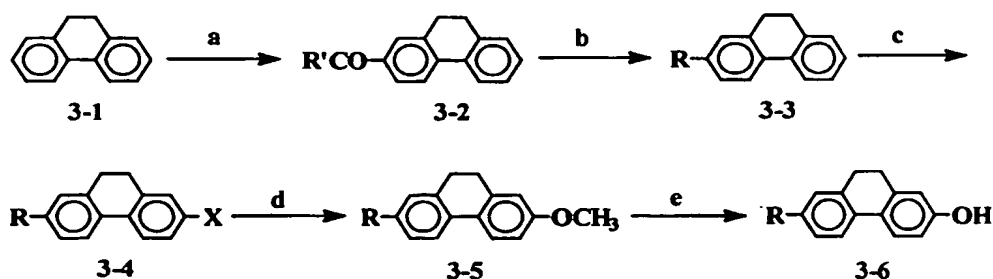
ナフチル酢酸誘導体(2-1)を塩化チオニル等により酸クロリド(2-2)とし(a)、塩化アルミニウム等のルイス酸存在下エチレンガスを反応させることによりテトラヒドロフェナントレン(2-3)を製造する(b)。次に、前項(8-1)の場合と同様に、有機金属試薬(R-M)(MはMgCl、MgBr、MgI、Li、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 等の含金属基を表す。)を反応させた後、脱水、水素添加し、さらに臭化水素酸等により保護基を外し、化合物

(2-4)を得る(c)。これに、フッ素化剤(F-TEDA-BF<sub>4</sub>等)を作用させ化合物(2-5)を製造する(d)。更に、フッ素化剤(DAST等)を反応させテトラフルオロ体(2-6)を得る(e)。これを、トリエチルアミン等3級アミンの存在下Pd-Cを触媒として還元し、ジフルオロテトラヒドロフェナントレン誘導体(2-7)を製造することが出来る(f)。

更に、化合物(2-7)をn-ブチルリチウムで処理した後、フッ素化剤(NFSi等)を反応させトリフルオロテトラヒドロフェナントレン誘導体(2-8)を製造することが出来る(g)。また、化合物(2-4)にフッ素化剤(MEC-31等)を反応させ化合物(2-9)を得る(X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>のいずれか一方は水素原子)(h)。これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物を反応させトリフラート(2-10)(i)とした後、パラジウム錯体等を触媒としてシアン化銅を反応させシアノ誘導体(2-11)を製造することが出来る(j)。また、化合物(2-9)を水素化ナトリウム等でナトリウム塩とした後、クロロジチオ炭酸-S-エチルを反応させジチオ炭酸エステルを製造する。これを、フッ化水素-メラミン錯体等を用いてフッ素化し、トリフルオロメトキシ誘導体(2-12)を製造することが出来る(k)。

8-3. 一般式(I-3ab)から一般式(I-3ad)、一般式(I-3da)から一般式(I-3db)の製造(Zがハロゲン、シアノ基等の極性基の場合)

以下の様にして製造出来る。



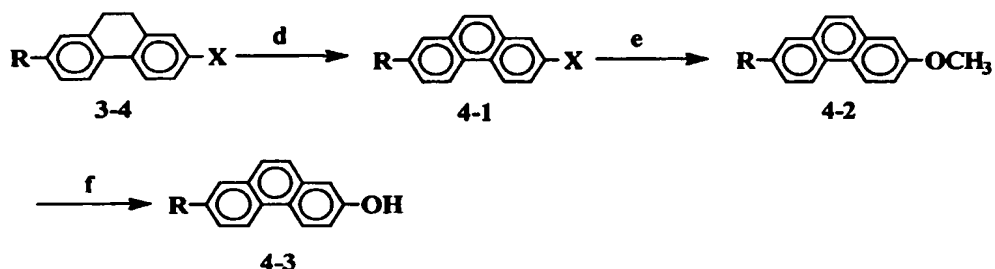
(式中、R、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は一般式(I)と同じ意味を表し、R'は置換基を有しても良いアルキル基、Xは塩素原子、臭素原子或いはヨウ素原子を表す。)

9,10-ジヒドロフェナントレンを塩化アルミニウム等の存在下アシル化し(3-2)(a)、亜鉛アマルガム等を用いてカルボニル基を還元し、モノアルキル体(3-3)を製造する(b)。これを、金属或いは金属塩を触媒としてハロゲン化し化合物(3-4)を製造する(c)。これを、ヨウ化銅等を触媒としてナトリウムメトキシドと反応させメトキ

シ誘導体(3-5)を製造する(d)。更に、塩酸、臭化水素酸等で加水分解し化合物(3-6)を製造することが出来る。この化合物は、前項(8-2)に記載したのと同様の製造手法を駆使することにより、一般式(I)で表される各種誘導体に変換することが出来る。

8-4. 一般式(I-3ba)から一般式(I-3bd)、一般式(I-3dq)から一般式(I-3du)、一般式(I-3ga)から一般式(I-3gd)の製造(Zがハロゲン、シアノ基等の極性基の場合)

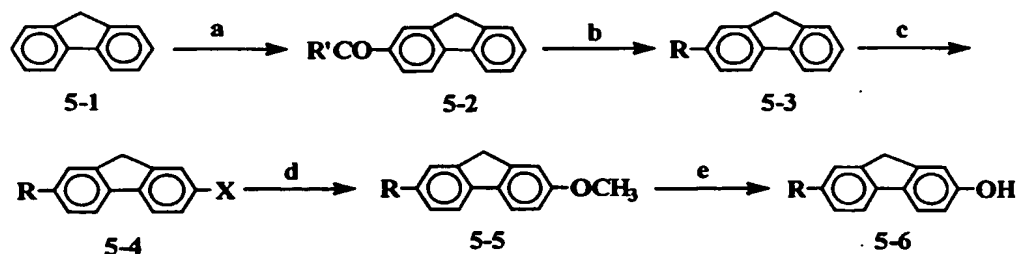
以下の様にして製造出来る。



前項(8-3)に記載した9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体(3-4)を過酸化物存在下N-ブロモコハク酸イミド等でジブロム化し、亜鉛、ヨウ化ナトリウム等を用いて脱ハロゲンし化合物(4-1)を製造することが出来る(d)。この化合物は前項(8-3)に記載した方法により、容易にヒドロキシ誘導体(4-3)に導くことが出来る(e~f)。更に、化合物(4-3)は、前項(8-2)に記載したのと同様の製造手法を駆使することにより、一般式(I)で表される各種誘導体に変換することが出来る。

8-5. 一般式(I-3bi)から一般式(I-3bu)、一般式(I-3ge)から一般式(I-3gu)の製造(Zがハロゲン、シアノ基等の極性基の場合)

フルオレン骨格を有する場合(IIe)には以下の様にして製造出来る。

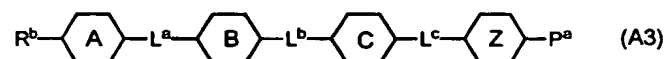
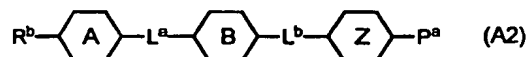
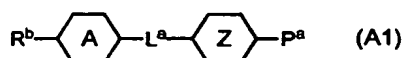


フルオレン(5-1)を出発物質として、前項(8-3)に記載した方法により、容易にヒドロキシ誘導体(5-6)に導くことが出来る(a~e)。更に、化合物(5-6)は、前項(8-2)に記載したのと同様の製造手法を駆使することにより、一般式(I)で表される各種

誘導体に変換することが出来る。

これらは製造法の一例であり、本特許の化合物は他の方法によっても製造可能である。このように、一般式(I)で表される化合物と混合して使用することのできるネマチック液晶化合物の好ましい代表例としては、本発明の提供する組成物においては、その第一成分として一般式(I)で表される化合物を少なくとも1種含有するが、その他の成分として特に以下の第二から第四成分から少なくとも1種含有することが好ましい。

即ち、第二成分はいわゆるフッ素系(ハロゲン系)のp型液晶化合物であって、以下の一般式(A1)から(A3)で示される化合物からなるものである。



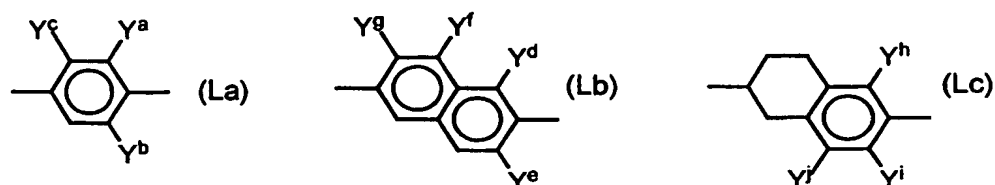
上式中、 $R^b$ は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であってもメチルまたはエチル分岐を有していてもよく、3～6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ により交換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子またはトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数2～7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4～7の直鎖状3-アルケニル基、末端が炭素原子数1～3のアルコキシ基により置換された炭素原子数1～5のアルキル基が好ましい。また、分岐により不斉炭素が生じる場合には、化合物として光学活性であってもラセミ体であってもよい。

環A、環B及び環Cはそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい

1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサラン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基を表すが、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基または1~2個のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基が好ましい。特に環Bがトランス-1,4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基である場合に、環Aはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、環Cがトランス-1,4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基である場合に環B及び環Aはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。また、(A3)において環Aはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。

L<sup>a</sup>、L<sup>b</sup>及びL<sup>c</sup>は連結基であって、それぞれ独立的に単結合、エチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、1,2-プロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-及び-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-)、1,4-ブチレン基、-COO-、-OCO-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-、-C≡C-または-CH=NN=CH-を表すが、単結合、エチレン基、1,4-ブチレン基、-COO-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-CF=CF-または-C≡C-が好ましく、単結合またはエチレン基が特に好ましい。また、(A2)においては少なくとも1個が、(A3)においては少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

環Zは芳香環であり以下の一般式(La)~(Lc)で表すことができる。



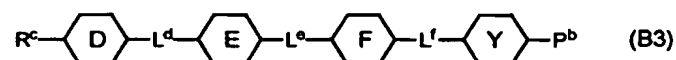
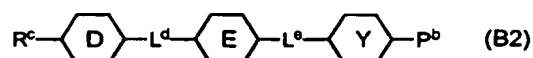
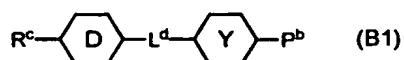
式中、Y<sup>a</sup>~Y<sup>j</sup>はそれぞれ独立的に水素原子あるいはフッ素原子を表すが、(La)において、Y<sup>a</sup>及びY<sup>b</sup>の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、(Lb)において、Y<sup>d</sup>~Y<sup>f</sup>の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特にY<sup>d</sup>はフッ素原子であることがさらに好ましい。

末端基P<sup>a</sup>はフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ

基、トリフルオロメチル基またはジフルオロメチル基あるいは2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2または3のアルコキシル基、アルキル基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基を表すが、フッ素原子、トリフルオロメトキシ基またはジフルオロメトキシ基が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

また、(A2)においては本発明の一般式(I)の化合物は除く。

第三成分はいわゆるシアノ系のp型液晶化合物であって、以下の一般式(B1)～(B3)で示される化合物からなるものである。



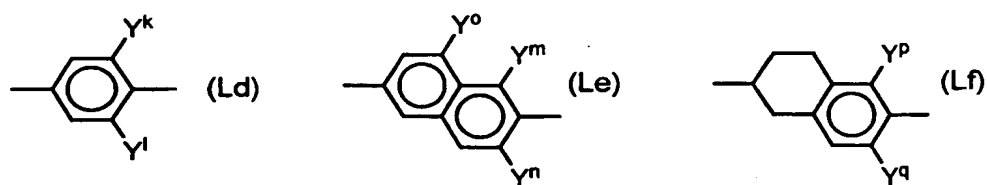
上式中、 $R^c$ は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であってもメチルまたはエチル分岐を有していてもよく、3～6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ により交換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子またはトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数2～7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4～7の直鎖状3-アルケニル基、末端が炭素原子数1～3のアルコキシル基により置換された炭素原子数1～5のアルキル基が好ましい。また、分岐により不斉炭素が生じる場合には、化合物として光学活性であってもラセミ体であってもよい。

環D、環E及び環Fはそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基を表すが、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、

トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基または1~2個のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基が好ましい。特に環Eがトランス-1,4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基である場合に、環Dはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、環Fがトランス-1,4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基である場合に環D及び環Eはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。また、(B3)において環Dはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。

$L^d$ 、 $L^e$ 及び $L^f$ は連結基であって、それぞれ独立的に単結合、エチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )、1,2-プロピレン基( $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ )、1,4-ブチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-\text{CH}=\text{NN}=\text{CH}-$ を表すが、単結合、エチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ が好ましく、単結合、エチレン基または $-\text{COO}-$ が特に好ましい。また、(B2)においては少なくとも1個が、(B3)においては少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

環Yは芳香環であり以下の一般式(Ld)~(Lf)で表すことができる。



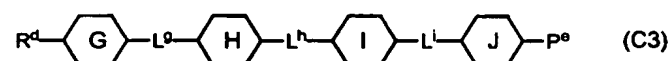
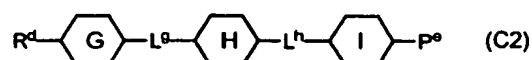
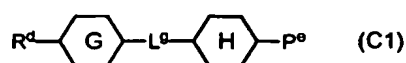
式中、 $\text{Y}^k \sim \text{Y}^q$ はそれぞれ独立的に水素原子あるいはフッ素原子を表すが、(Le)において、 $\text{Y}^n$ 及び $\text{Y}^o$ は水素原子であることが好ましい。

末端基 $\text{P}^b$ はシアノ基( $-\text{CN}$ )、シアナト基( $-\text{OCN}$ )または $-\text{C}\equiv\text{CCN}$ を表すが、シアノ基が好ましい。

また、(B2)においては本発明の一般式(I)の化合物は除く。

第四成分は誘電率異方性が0付近の非極性液晶であり、以下の一般式(C1)~(C3)で示される化合物からなるものである。





上式中、 $R^d$ 及び $P^e$ はそれぞれ独立的に炭素原子数1～12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であってもメチルまたはエチル分岐を有していてもよく、3～6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ により交換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子またはトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4～7の直鎖状3-アルケニル基、炭素原子数1～3の直鎖状アルコキシ基または末端が炭素原子数1～3アルコキシ基により置換された炭素原子数1～5の直鎖状アルキル基が好ましく、さらに少なくとも一方は炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～7の直鎖状1-アルケニル基または炭素原子数4～7の直鎖状3-アルケニル基であることが特に好ましい。

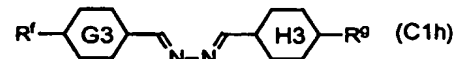
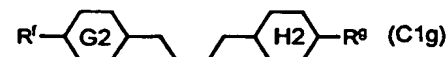
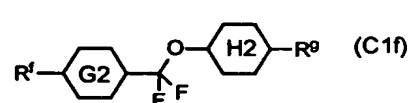
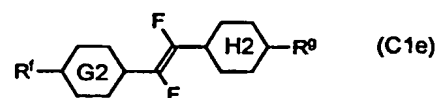
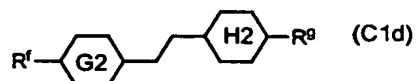
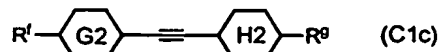
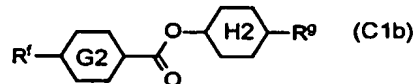
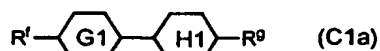
環G、環H、環I及び環Jはそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基は1個以内

であることが好ましく、他の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1~2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基であることが好ましい。

$L^s$ 、 $L^b$ 及び $L^l$ は連結基であって、それぞれ独立的に単結合、エチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、1,2-プロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-及び-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-)、1,4-ブチレン基、-COO-、-OCO-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-、-C≡C-または-CH=NN=CH-を表すが、単結合、エチレン基、1,4-ブチレン基、-COO-、-OCO-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-CF=CF-、-C≡C-または-CH=NN=CH-が好ましく、(C2)においてはその少なくとも1個が、(C3)においてはその少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

また、(C2)においては本発明の一般式(I)の化合物は除く。

(C1)におけるより好ましい形態は以下の一般式(C1a)~(C1h)で表すことができる。

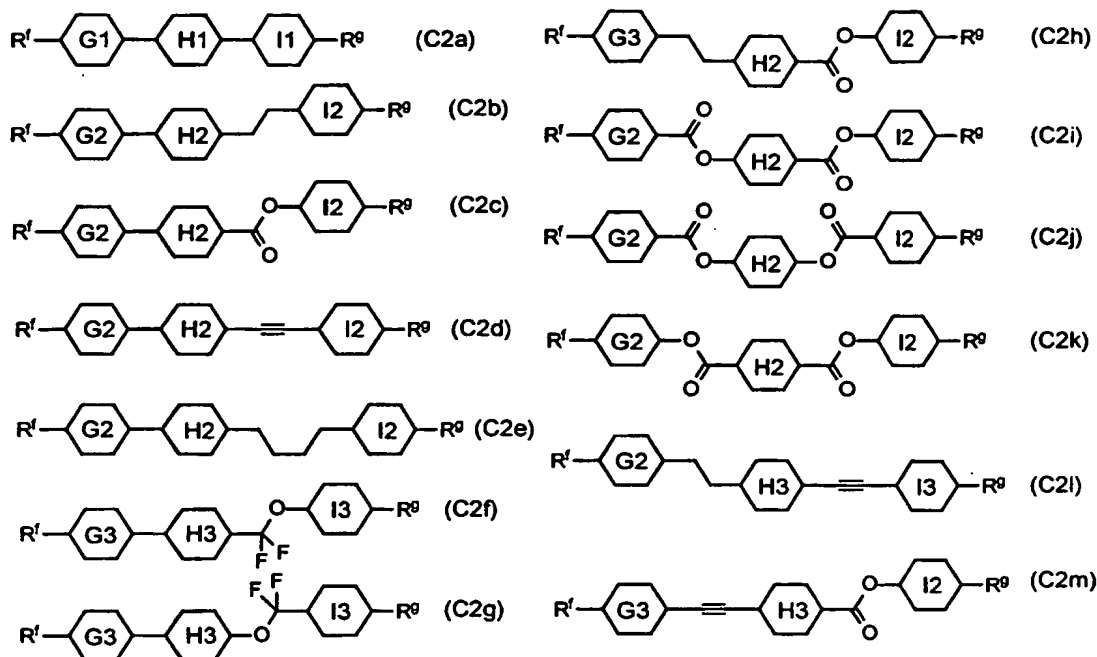


上記各式中、 $R^f$ 及び $R^g$ はそれぞれ独立的に炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基、炭素原子数1~3の直鎖状アルコキシル基または末端が炭素原子数1~3のアルコキシル基により置換された炭素原子数1~5の直鎖状アルキル基を表すが、少なくとも一方は炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基または炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基を表す。ただし、環G1~環G3が芳香環の場合、対応する $R^f$ は1-アルケニル基及びアルコキシル基を除き、環H1~環H3が芳香環の場合、対応する $R^g$ は1-アルケニル基及びアルコキシル基を除く。

環G1及び環H1はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1～2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。環G2及び環H2はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1～2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。環G3及び環H3はそれぞれ独立的に1～2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表すが、各化合物において1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2

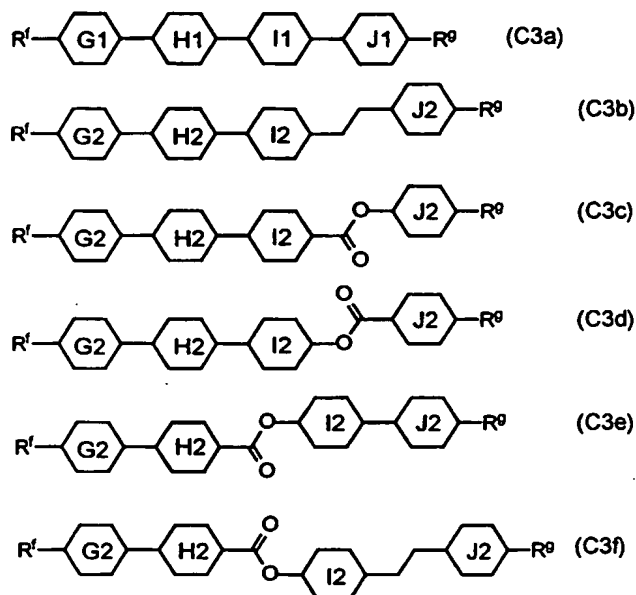
個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基は1個以内であることが好ましい。

(C2)におけるより好ましい形態は以下の一般式(C2a)～(C2m)で表すことができる。



上式中、環G1、環G2、環G3、環H1、環H2及び環H3は前述の意味を表し、環I1は環G1と、環I2は環G2と、環I3は環G3とそれぞれおなじ意味を表す。また、上記各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1～2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。

次に(C3)におけるより好ましい形態は以下の一般式(C3a)～(C3f)で表すことができる。

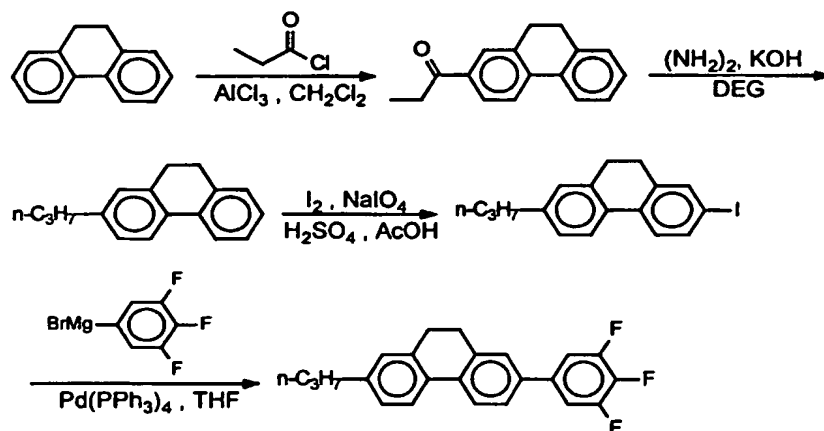


上式中、環G1、環G2、環H1、環H2、環I1及び環I2は前述の意味を表し、環J1は環G1  
また環J2は環G2とそれぞれおなじ意味を表す。また、上記各化合物において、トラ  
ンスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置  
換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子により置換され  
ていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されて  
いてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリ  
ミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、  
その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1～2個のフッ素  
原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。

### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限  
定されるものではない。

(実施例1)2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンの製造



塩化アルミニウム360gの塩化メチレン1L懸濁液を0℃に冷却し、プロピオン酸クロリド250gの塩化メチレン800mL溶液を滴下した。滴下終了後同温度で30分攪拌した後、9,10-ジヒドロフェナントレン443gの塩化メチレン800mL溶液を滴下した。さらに1時間攪拌後、反応系を氷水に加え反応を停止した。有機層を分離し、水層は塩化メチレンで抽出し有機層を併せた。水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、カラムクロマトによって精製して1-(9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イル)-プロパン-1-オン504gを得た。1-(9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イル)-プロパン-1-オン497gをジエチレングリコール3Lに懸濁しヒドラジン水和物421gを加え100℃で1時間加熱攪拌した。温度を120℃に昇温し未反応のヒドラジンを留去した後、温度を下げた。水酸化カリウム13.9gを加え発泡に注意しながら160℃で2時間加熱攪拌した。室温に戻し、トルエン及び水を加え、有機層を分離した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマト(ヘキサン)によって精製して2-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン361gを得た。2-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン330gの1,2-ジクロロエタン300mL溶液に酢酸2.4L、硫酸12mL、水600mL、ヨウ素226g、過ヨウ素酸水和物165gを加え内温50℃で3時間攪拌した。冷却後、亜硫酸ナトリウム水溶液を加え残留するヨウ素を分解後、塩化メチレンを加え有機層を分離した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩

水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマト(ヘキサン)によって精製して2-ヨード-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン245gを得た。2-ヨード-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン100gのTHF300mL溶液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)3.3gを加えて室温で攪拌し、これに、3,4,5-トリフルオロブロモベンゼン79gとマグネシウム9.1gから調製されるグリニャール試薬を反応させた。室温で2時間攪拌した後、室温まで冷却し水を加え、トルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンの白色結晶45gを得た。その相転移温度を測定したところ、結晶相からの昇温時68℃で等方性液体相に転移した。

NMR :  $\delta$  = 0.99(t, J=7Hz, 3H),  $\delta$  = 1.65(m, 2H),  $\delta$  = 2.52(t, J=7Hz, 2H),  $\delta$  = 2.88(s, 4H),  $\delta$  = 6.9~7.6(m, 8H)

MS : m/e=352(M<sup>+</sup>)

同様にして以下の化合物を得る。

2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン C 114 (N 82.0) I

2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フルオレン C 136 I

2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

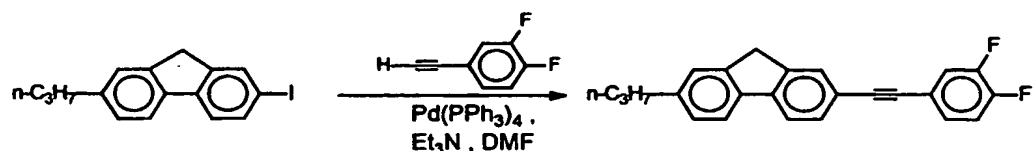
2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フルオレン

2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フルオレン

(実施例2)2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-フルオレンの製造



2-ヨード-7-プロピル-フルオレンにジメチルホルムアミド及びトリエチルアミン中テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)存在下4-エチニル-1,2-ジフルオロベンゼンを反応させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから再結晶させて、2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)



ルエチニル)-フルオレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

- 2-プロピル-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(4-クロロフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-フルオレン
- 2-プロピル-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナント

レン

2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

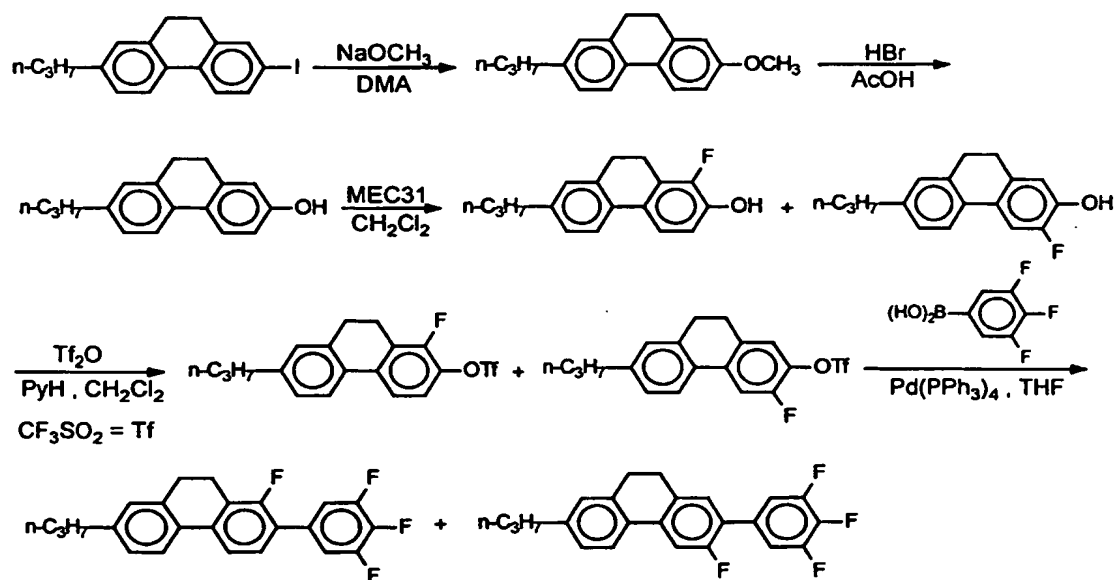
2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(4-クロロフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

(実施例3)8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン及び6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンの製造



実施例1で得られた2-ヨード-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレンを定法に

従いフェノール体とした後、得られた7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-オールを塩化メチレン中、ビステトラフルオロホウ酸 N、N'-ジフルオロ-2、2'-ビピリジニウム(MEC-31)を徐々に加え、さらに5時間室温で攪拌した。水、次いで10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、過剰のフッ素化剤を分解し、稀塩酸で酸性に戻した後、有機層を分取した。水層はジクロロメタンで抽出し、有機層を併せ、水次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン及びトルエン)で分離精製して1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-オール及び3-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-オールのそれぞれを得た。

得られた、1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-オールを塩化メチレンに溶解し、無水トリフルオロメタンスルホン酸を加え懸濁させ、5℃に冷却した。激しく攪拌しながら、ピリジンを滴下しさらに1時間攪拌した。水を加えて、反応を停止させ、有機層を分取した。水層はジクロロメタンで抽出し、有機層を併せ、稀塩酸、飽和重曹水、水次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製してトリフルオロメタンスルホン酸 1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イルを得た。これに、3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸(このものは3,4,5-トリフルオロブロモベンゼンとマグネシウムから調製されるグリニャール試薬とトリメチルホウ酸とを反応させた後、稀塩酸で加水分解することで得た。)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、及びリン酸カリウムとをジメチルホルムアミド中80℃で10時間攪拌した。その後、室温まで冷却し水を加え、トルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンを得た。分離した3-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-オールも同様な工程にて6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒ

ドロフェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオ

レン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フルオレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレ

ン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フル  
オレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

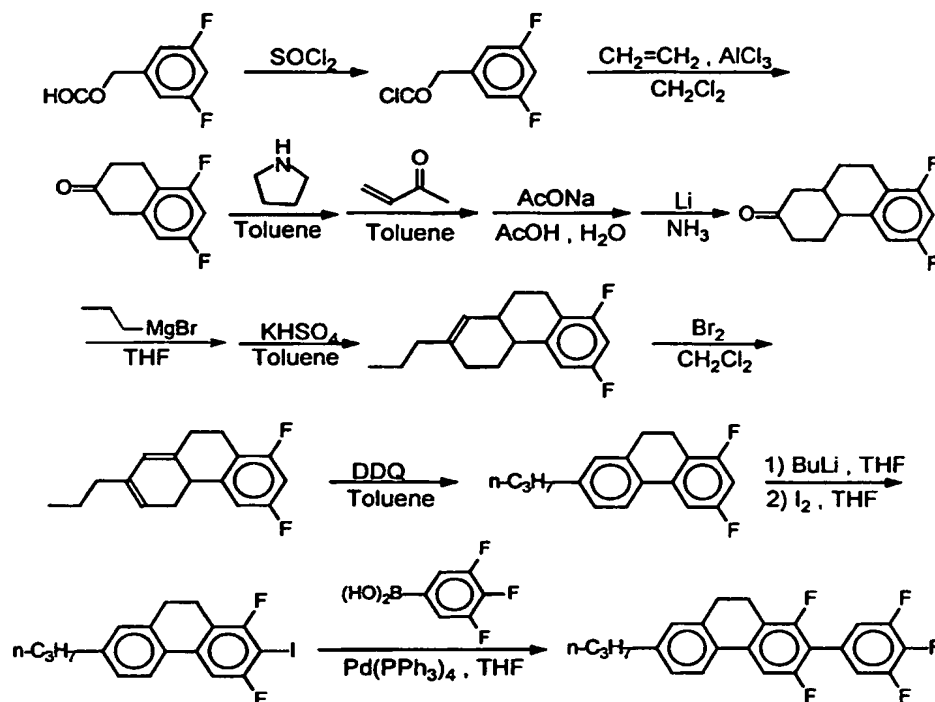
6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオ  
レン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フルオレン

6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フルオレン

(実施例4)6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンの製造



(3,5-ジフルオロフェニル)-酢酸を塩化チオニルによって酸クロリドにした後、塩化メチレン中塩化アルミニウム存在下-10℃でエチレンガスを反応させることにより、5,7-ジフルオロ-3,4-ジヒドロ-1H-ナフタレン-2-オンを得る。これに、トルエン中ピロリジンを加え3時間加熱し共沸してくる水を除いた。過剰量のピロリジンをトルエンと共沸させ除去し、1-(5,7-ジフルオロ-1,4-ジヒドロナフタレン-2-イル)-ピロリジンを得た。このまま室温まで冷却し、再びトルエンを加え、水浴により冷却下、25℃以下でメチルビニルケトンを経過させ滴下し加えた。滴下終了後、直ちに加熱し20時間加熱還流した。室温まで冷却し、酢酸ナトリウム、酢酸、水により調製したpH5の緩衝液を加え、さらに4時間加熱還流した。室温まで冷却後、有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を溜去し、6,8-ジフルオロ-トランス-4,4a,9,10-テトラヒドロ-3H-フェナントレン-2-オンを得た。

-40℃以下で液体アンモニア中金属リチウムを少量ずつ加えて溶解させた。内温

を-30~-40℃に保ちながら、6,8-ジフルオロ-トランス-4,4a,9,10-テトラヒドロ-3H-フェナントレン-2-オン及びt-ブタノールのTHF溶液を滴下し、滴下後、30分間攪拌を続けた。固体の塩化アンモニウムを少量ずつ加えてリチウムを酸化した後、室温まで昇温し、アンモニアを留去した。水を加え、トルエンで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を溜去し、減圧蒸留して6,8-ジフルオロ-トランス-3,4,4a,9,10,10a-ヘキサヒドロ-1H-フェナントレン-2-オンを得た。これに、プロピルマグネシウムブロミドを反応させ、10%塩酸を加え反応を停止した。酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層は酢酸エチルで抽出し有機層を併せた。水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、トルエンとp-トルエンスルホン酸1水和物を加え、溜出する水分を分離除去しながら110℃で加熱攪拌した。水の溜出がなくなつてから、室温に戻し、水を加え、有機層を分離した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し全量をトルエンに溶解し、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)を加え100℃で5時間加熱攪拌した。溶媒を溜去しシリカゲルクロマトによって精製して1,3-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレンを得る。これをn-ブチルリチウム-ヘキサン溶液にてリチオ化した後、ヨウ素を反応させ2-ヨード-1,3-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレンを得る。

2-ヨード-1,3-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレンに3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸(このものは3,4,5-トリフルオロプロモベンゼンとマグネシウムから調製されるグリニャール試薬とトリメチルホウ酸とを反応させた後、稀塩酸で加水分解することで得た。)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、及びリン酸カリウムと加えジメチルホルムアミド中80℃で10時間攪拌した。その後、室温まで冷却し水を加え、トルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。



- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-フルオレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フルオレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フルオレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フルオレン
- 6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フルオレン

6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

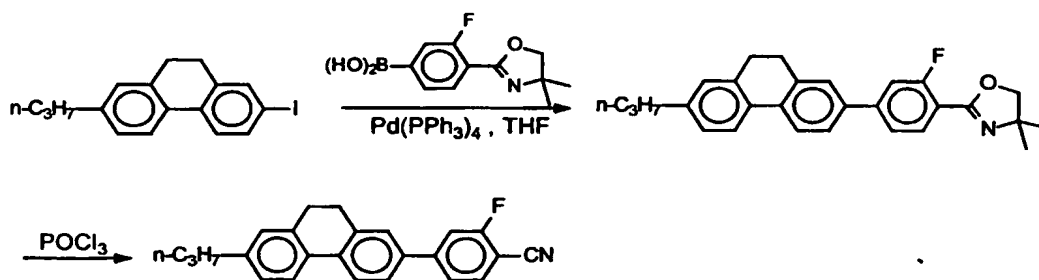
6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フルオレン

6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-フルオレン

6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フルオレン

6,8-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フルオレン

(実施例5)2-フルオロ-4-(7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



実施例1で得た、2-ヨード-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレンにトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム存在下4-(4,4-ジメチル-4,5-ジヒドロオキサゾール-2-イル)-2-フルオロフェニルホウ酸を反応させた後、オキシ塩化リンを反応させシアノ基の保護基を外すことにより2-フルオロ-4-(7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

4-(7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾ  
ニトリル  
4-(8-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニ  
トリル  
4-(8-フルオロ-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニ  
トリル  
4-(8-フルオロ-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾ  
ニトリル  
4-(8-フルオロ-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾ  
ニトリル  
4-(8-フルオロ-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾ  
ニトリル  
4-(8-フルオロ-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾ

ニトリル

4-(6-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6,8-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6,8-ジフルオロ-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

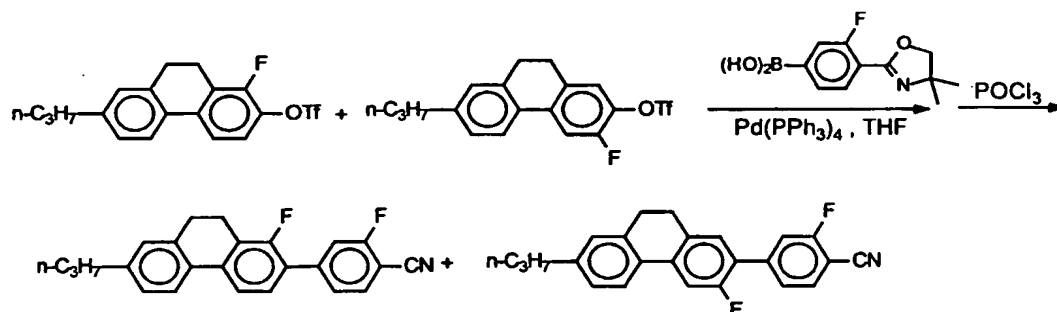
4-(6,8-ジフルオロ-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル

- 4-(6,8-ジフルオロ-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(6,8-ジフルオロ-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(6,8-ジフルオロ-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(7-プロピル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(7-プロピル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(7-エチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(7-エチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(7-ブチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(7-ブチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(7-ペンチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(7-ペンチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(7-ヘキシル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(7-ヘキシル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(7-ヘプチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(7-ヘプチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-プロピル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(8-フルオロ-7-プロピル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-エチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(8-フルオロ-7-エチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-ブチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(8-フルオロ-7-ブチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-ペンチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル

4-(8-フルオロ-7-ペンチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-ヘキシル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(8-フルオロ-7-ヘキシル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(8-フルオロ-7-ヘプチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(8-フルオロ-7-ヘプチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-プロピル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6-フルオロ-7-プロピル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-エチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6-フルオロ-7-エチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-ブチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6-フルオロ-7-ブチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-ペンチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6-フルオロ-7-ペンチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-ヘキシル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6-フルオロ-7-ヘキシル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6-フルオロ-7-ヘプチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6-フルオロ-7-ヘプチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6,8-ジフルオロ-7-プロピル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-プロピル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-エチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6,8-ジフルオロ-7-エチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-ブチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6,8-ジフルオロ-7-ブチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-ペンチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6,8-ジフルオロ-7-ペンチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-ヘキシル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6,8-ジフルオロ-7-ヘキシル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-7-ヘプチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(6,8-ジフルオロ-7-ヘプチル-フルオレン2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例6)2-フルオロ-4-(1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル及び2-フルオロ-4-(3-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



トリフルオロメタンスルホン酸 1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イルに、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム存在下4-(4,4-ジメチル-4,5-ジヒドロオキサゾール-2-イル)-2-フルオロフェニルホウ酸を反応させた後、オキシ塩化リンを反応させシアノ基の保護基を外すことにより2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-

ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル



2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾ  
ニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾ  
ニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベン  
ゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

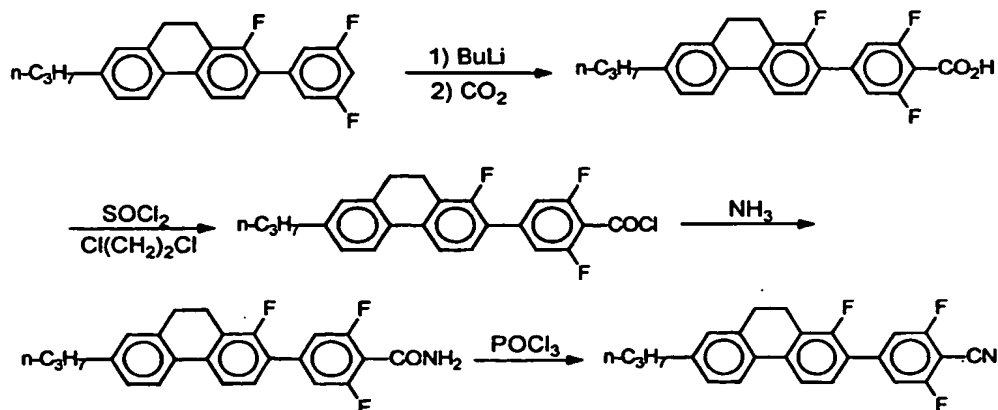
2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベン  
ゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベン  
ゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例7)2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナ  
ントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



実施例3の方法で製造した、1-フルオロ-トランス-7-プロピル-2-(3,5-ジフルオロ  
フェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンをブチルリチウム-ヘキサン溶液にてリチ

オ化した後、炭素ガスを反応させ2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-安息香酸を得る。これを、塩化チオニルにて酸クロリドとした後アンモニアを反応させ、2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンズアミドを得た。これにオキシ塩化リンを反応させ脱水することにより、2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-ト

ランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-エチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-9,10-ジヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

リル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イ  
ル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベ  
ンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベ  
ンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベ  
ンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベ  
ンゾニトリル

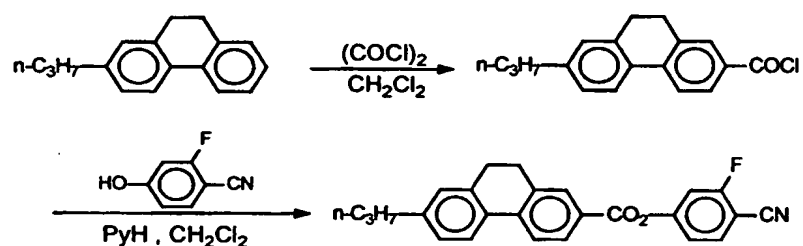
2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-

ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

(実施例8)トランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シア  
ノ-3-フルオロフェニルの製造



実施例1で製造した、7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレンにシュウ酸ジクロ  
リドを反応させた後、2-フルオロ-4-ヒドロキシベンゾニトリルを反応させて、ト  
ランス-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオ  
ロフェニルを得る。

同様にして以下の化合物を得る。

7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロ  
フェニル

1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェ  
ニル

1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フ  
ルオロフェニル

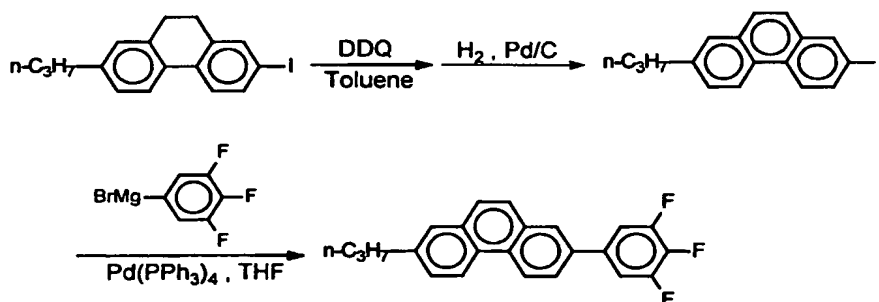
1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-  
ジフルオロフェニル

1-フルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル



1-フルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル  
 1-フルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル  
 1,3-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ  
 フェニル  
 1,3-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-  
 3-フルオロフェニル  
 1,3-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-  
 3,5-ジフルオロフェニル  
 1,3-ジフルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル  
 1,3-ジフルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

(実施例9)2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェナントレンの製造



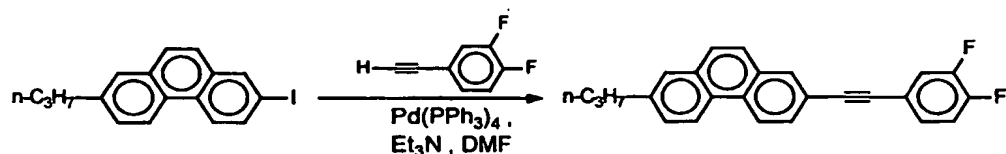
2-ヨード-7-プロピル-フェナントレンをトルエンに溶解し、DDQを加え100℃で5時間加熱攪拌した。溶媒を留去しシリカゲルクロマトによって精製して2-ヨード-7-プロピルフェナントレンを得る。これに、3,4,5-トリフルオロプロモベンゼンとマグネシウムから調製されるグリニャール試薬を反応させた。室温で2時間攪拌した後、室温まで冷却し水を加え、トルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェ

ナントレンの白色結晶を得た。

同様にして以下の化合物を得る。

- 2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン
- 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン

(実施例10)2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-フェナントレンの製造



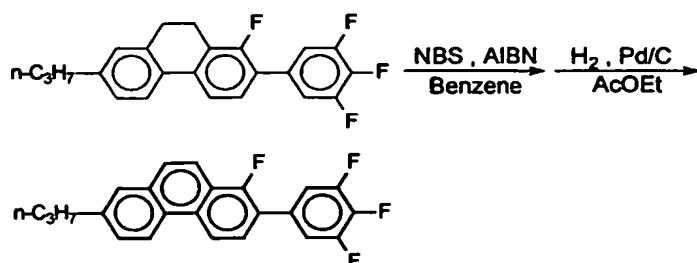
2-ヨード-7-プロピル-フェナントレンにジメチルホルムアミド及びトリエチルアミン中テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)存在下4-エチニル-1,2-ジフルオロベンゼンを反応させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから再結晶させて、2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-フェナントレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

- 2-プロピル-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-フェナントレン

- 2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(4-クロロフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-フェナントレン  
 2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-フェナントレン

(実施例11)8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェナントレン  
 及び6-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェナントレンの製造



実施例1で得られた、8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンをベンゼンに溶解し、NBS(N-ブロモコハク酸イミド)

及びAIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)を加えベンゼンの還流温度まで徐々に加熱した。さらに2時間攪拌した後、水を加えて、反応を停止させ、有機層を分取した。水層はトルエンで抽出し、有機層を併せ、稀水次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去し全量を酢酸エチルに溶解し、5%パラジウム/炭素(含水)を加え、オートクレーブ中、水素圧4Kg/cm<sup>2</sup>下で攪拌した。室温で5時間攪拌後、触媒をセライト濾過により除き、溶媒を溜去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェナントレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

8-フルオロ-2-プロピル7-(4-フルオロフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(4-クロロフェニル)-フェナントレン

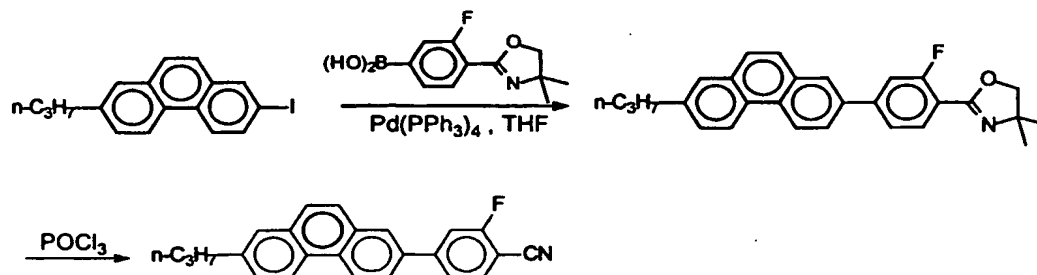
8-フルオロ-2-プロピル7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン

8-フルオロ-2-プロピル7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン

6-フルオロ-2-プロピル7-(4-フルオロフェニル)-フェナントレン

- 6-フルオロ-2-プロピル7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(4-クロロフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン  
 6-フルオロ-2-プロピル7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン

(実施例12)2-フルオロ-4-(7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



2-ヨード-7-プロピルフェナントレンにトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム存在下4-(4,4-ジメチル-4,5-ジヒドロオキサゾール-2-イル)-2-フルオロフェニ

ルホウ酸を反応させた後、オキシ塩化リンを反応させシアノ基の保護基を外すことにより2-フルオロ-4-(7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

4-(7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-7-エチルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-7-エチルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-7-ブチルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-7-ブチルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-7-ペンチルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-7-ペンチルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

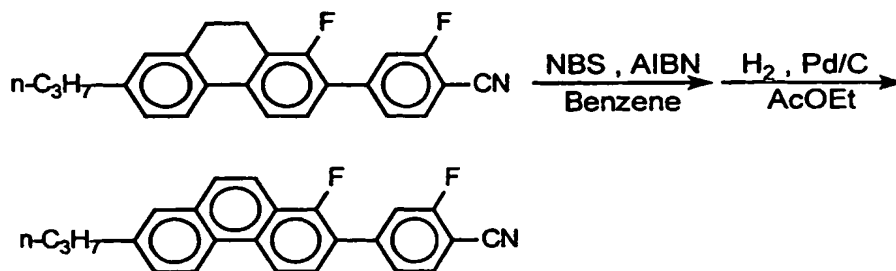
2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-7-ヘキシルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-7-ヘキシルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-7-ヘプチルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-7-ヘプチルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例13)2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



実施例6で得られた、2-フルオロ-4-(1-フルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルをベンゼンに溶解し、NBS(N-ブロモコハク酸イミド)及びAIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)を加えベンゼンの還流温度まで徐々に加熱した。さらに2時間攪拌した後、水を加えて、反応を停止させ、有機層を分取した。水層はトルエンで抽出し、有機層を併せ、稀水次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-エチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-エチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチルフェナントレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-エチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベ  
ンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-エチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベ  
ンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチルフェナントレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシルフェナントレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

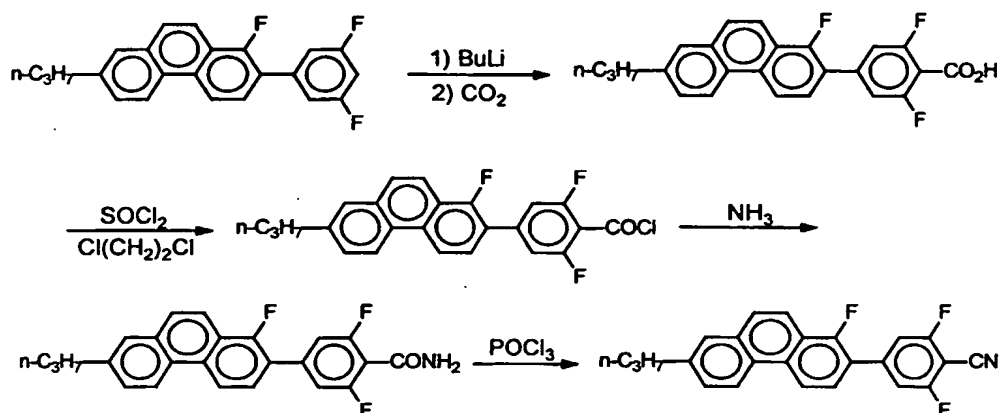
4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチルフェナントレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル



(実施例14)2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



実施例11の方法で製造した、1-フルオロ-トランス-7-プロピル-2-(3,5-ジフルオロフェニル)フェナントレンをブチリチウム-ヘキサン溶液にてリチオ化した後、炭素ガスを反応させ2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-安息香酸を得る。これを、塩化チオニルにて酸クロリドとした後アンモニアを反応させ、2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンズアミドを得た。これにオキシ塩化リンを反応させ脱水することにより、2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-エチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ブチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ペンチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘキシルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ

トリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘプチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2  
-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イ  
ル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチルフェナントレン-トランス-2-  
イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチルフェナントレン-トランス-2-イル)  
-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニト  
リル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチルフェナントレン-トランス-2-  
イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチルフェナントレン-トランス-2-イル)  
-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニト  
リル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチルフェナントレン-トランス-2  
-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチルフェナントレン-トランス-2-イ  
ル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニ  
トリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシルフェナントレン-トランス-2  
-イル)-ベンゾニトリル

- 2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-エチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-エチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシルフエナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

ル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチルフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-

ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-エチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

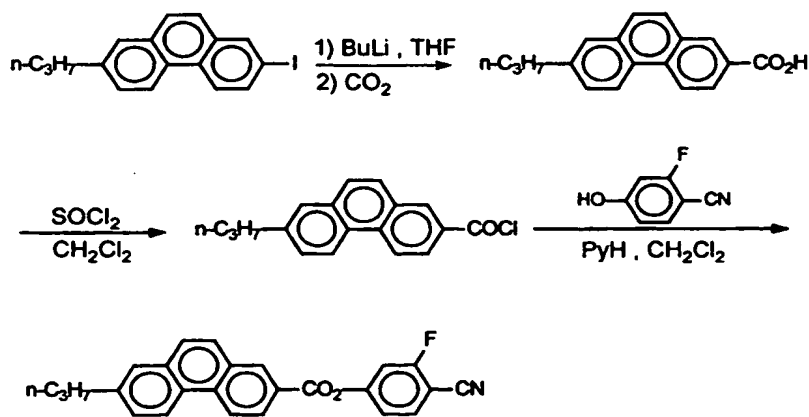
2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-フルオレン-トランス-2-イル)-  
ベンゾニトリル

(実施例15)7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル  
の製造



実施例1で製造した、2-ヨード-7-プロピルフェナントレンにシュウ酸ジクロリドを反応させた後、2-フルオロ-4-ヒドロキシベンゾニトリルを反応させて、7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニルを得る。

同様にして以下の化合物を得る。

7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

1-フルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

1-フルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

1-フルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

1-フルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

1-フルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

1-フルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

1,3-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

1,3-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

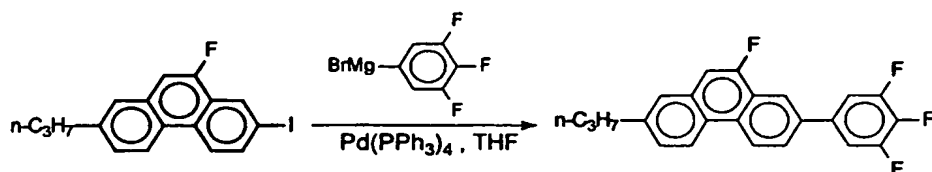
1,3-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

1,3-ジフルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

1,3-ジフルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

1,3-ジフルオロ-7-プロピル-フルオレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

(実施例16)1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-フェナントレンの製造



2-ヨード-7-プロピルフェナントレンをフッ化キセノン等を用いてフッ素化し、カラムクロマトによって異性体を分離することにより得ることができる2-ヨード-1,9-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレンのTHF溶液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を加えて室温で攪拌し、これに、3,4,5-トリフルオロプロモベンゼンとマグネシウムから調製されるグリニャール試薬を反応させた。室温で2時間攪拌した後、室温まで冷却し水を加え、トルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-9,10-ジヒドロフェナントレンの結晶を得た。

同様にして以下の化合物を得る。

- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-フェナントレン
- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フェナントレン
- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フェナントレン
- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン
- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン
- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン
- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン
- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン
- 1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナ



ントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-フルオロフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン

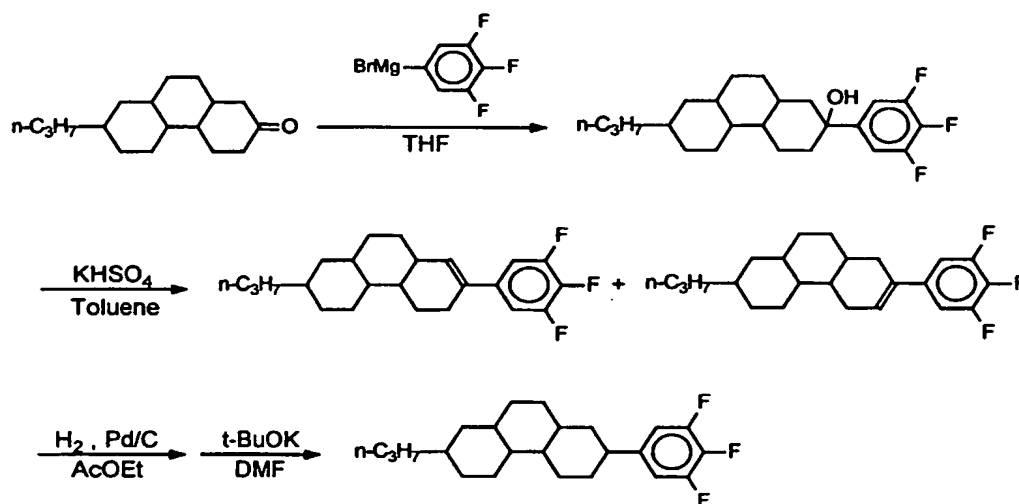
1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(4-クロロフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン

1,9-ジフルオロ-2-プロピル-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-フェナントレン

(実施例17)2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランステトラデカヒドロフェナントレンの製造



マグネシウム41.6gをTHF40mLに懸濁させ、ブromo-3,4,5-トリフルオロベンゼン361gのTHF1.4L溶液をTHFが穏やかに還流する速さで約1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌後トランス-7-プロピル-トランス-ドデカヒドロフェナントレン-2-オン354g(この化合物の製造は、D. Varech, L. Lacombe and J. Lacques *Nouv. J. Chim.*, 8, 445(1984)記載の方法で行った。)のTHF700mL溶液を1時間かけ滴下した。さらに1時間攪拌後、10%塩酸を加え反応を停止した。酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層は酢酸エチルで抽出し有機層を併せた。水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、トルエン2.9Lとp-トルエンスルホン酸1水和物13.6gを加え、溜出する水分を分離除去しながら110℃で加熱攪拌した。水の溜出がなくなってから、室温に戻し、水を加え、有機層を分離した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し全量を酢酸エチル2Lに溶解し、5%パラジウム/炭素(含水)52gを加え、オートクレーブ中、水素圧4Kg/cm<sup>2</sup>下で攪拌した。室温で5時間攪拌後、触媒をセライト濾過により除き、溶媒を溜去した。溶媒を溜去した後、氷冷下DMF2.2L中カリウム-t-ブトキシド16.5gでトランス体に異性化しさらに再結晶し、さらにエタノールから再結晶して2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランステトラデカヒドロフェナントレンの白色結晶345gを得た。その相転移温度を

測定したところ、結晶相からの昇温時106℃で等方性液体相に転移した、また過冷却時73℃以上でネマチック相を示した。

NMR :  $\delta = 0.66 \sim 0.79$ (m, 5H)、 $\delta = 0.82 \sim 1.35$ (m, 15H)、 $\delta = 1.64 \sim 2.01$ (m, 8H)、 $\delta = 2.47$ (m, 1H)、 $\delta = 6.79$ (dd, 2H,  $J = 6.4$ Hz,  $J = 9.2$ Hz)

MS :  $m/e = 364$ (M<sup>+</sup>)

同様にして以下の化合物を得る。

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

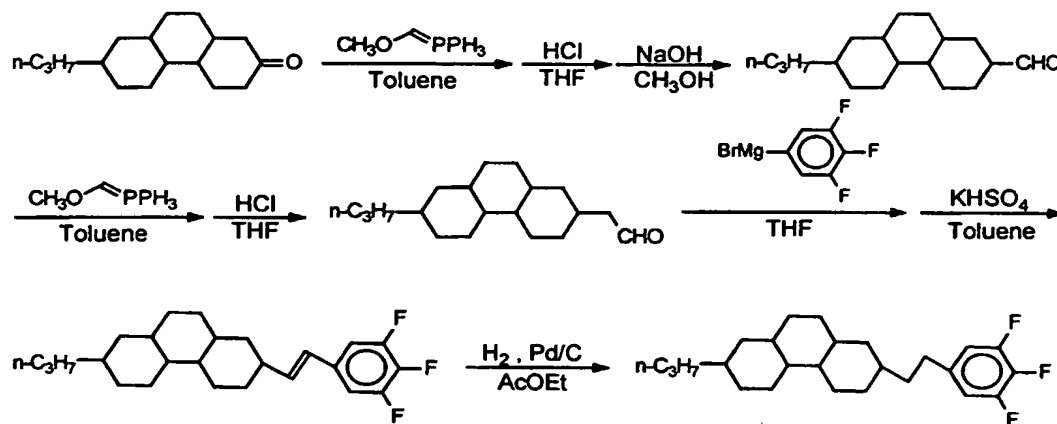
トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラ

デカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

(実施例18) トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,4,5-トリフルオロフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレンの製造



トランス-7-プロピル-トランス-ドデカヒドロフェナントレン-2-オンにメトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリドとカリウム-*t*-ブトキシドより調整したウィッティヒ反応剤を反応させ、生成するエノールエーテルをTHF中10%塩酸水溶液にて加水分解した後、メタノール中水酸化ナトリウム水溶液で異性化を行いトランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルバルデヒドを得る。これに、再びメトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリドとカリウム-*t*-ブトキシドより調整したウィッティヒ反応剤を反応させ、生成するエノールエーテルをTHF中10%塩酸水溶液にて加水分解し、(トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-イル)-アセトアルデヒドを得る。これに、プロモ-3,4,5-トリフルオロベンゼン及びマグネシウムより調整したグリニャール反応剤を反応させた後、トルエン中*p*-トルエンスルホン酸1水和物にて脱水しトランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,4,5-トリフルオロフェニル)ビニル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレンを得た後、5%パラジウム/炭素(含水)触媒存在下還元することによりトランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,4,5-トリフルオロ

フェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-フルオロフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,4-ジフルオロフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,5-ジフルオロフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-トリフルオロメトキシフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-ジフルオロメトキシフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

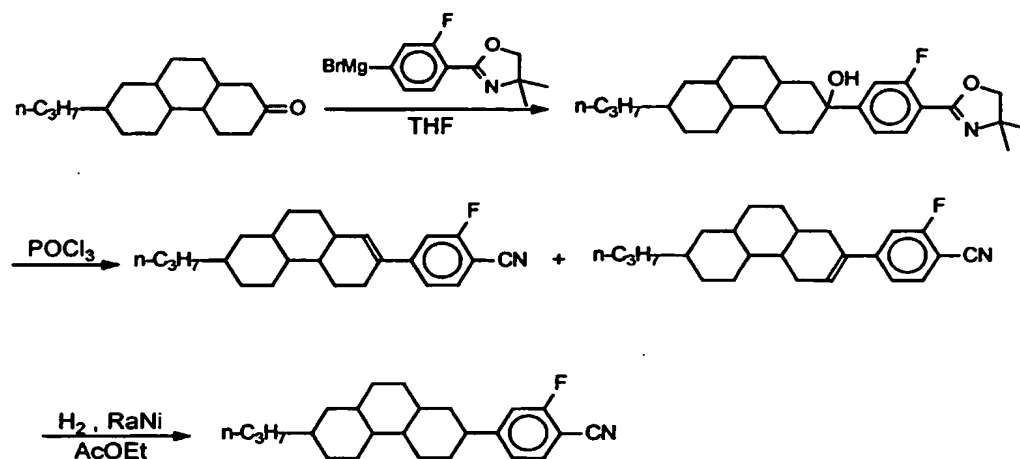
トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-クロロフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)エチル]-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

(実施例19)2-フルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



トランス-7-プロピル-トランス-ドデカヒドロフェナントレン-2-オンに2-(4-ブromo-2-フルオロフェニル)-4,4-ジメチル-4,5-ジヒドロオキサゾール及びマグネシウムより調整したグリニャール反応剤を反応させた後、オキシ塩化リンにてシアノ基の脱保護及び芳香環の脱水を行い、引き続きラネーニッケル触媒存在下還元することにより2-フルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。その相転移温度を測定したところ、結晶相からの昇温時173℃で等方性液体相に転移した。

同様にして以下の化合物を得る。

4-(トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-エチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-エチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ブチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ブチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イ

ル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ペンチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

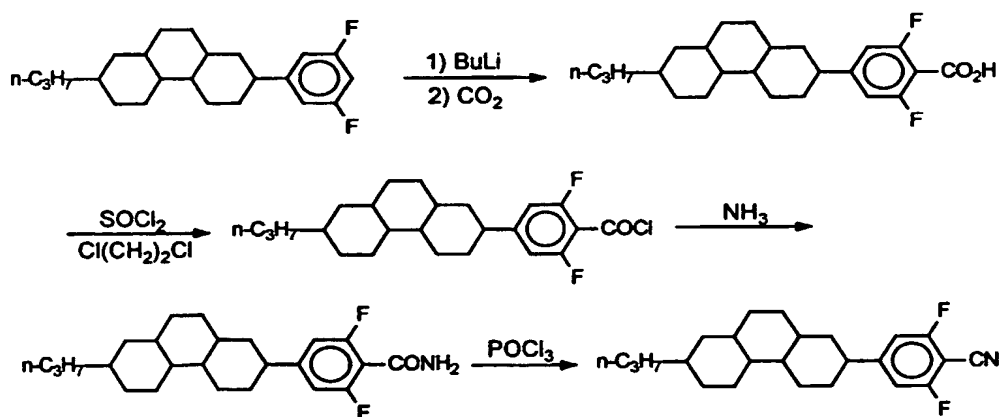
2-フルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ヘキシル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ヘプチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例20)2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



実施例1の方法で製造した、トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレンをブチルリチウム-ヘキサン溶液にてリチオ化した後、炭素ガスを反応させ2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-安息香酸を得

る。これを、塩化チオニルにて酸クロリドとした後アンモニアを反応させ、2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンズアミドを得た。これにオキシ塩化リンを反応させ脱水することにより、2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-エチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

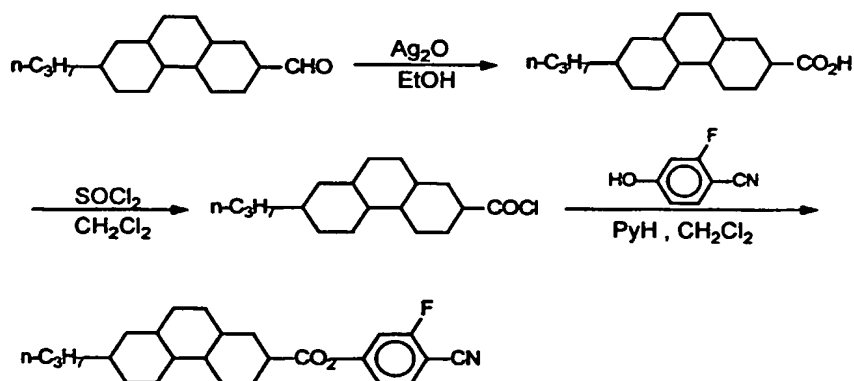
2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ブチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例21) トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニルの製造



実施例18で製造した、トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルバルデヒドを硝酸銀と水酸化ナトリウムより調整した酸化銀にて酸



化しトランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸を得る。これを、塩化チオニルによって酸クロリドにした後、2-フルオロ-4-ヒドロキシベンゾニトリルを反応させて、トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニルを得る。

同様にして以下の化合物を得る。

トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-プロピル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-エチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-エチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

トランス-7-エチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-ブチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-ブチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

トランス-7-ブチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-ペンチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-ペンチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

トランス-7-ペンチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-ペンチル-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル



ス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-3,4,4a,4b,5,6,8a,9,10,10a-トランス-ドデカヒドロ-1H-フェナントレン-2-オンエチレンアセタール及びトランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-3,4,4a,4b,5,8,8a,9,10,10a-トランス-ドデカヒドロ-1H-フェナントレン-2-オンエチレンアセタールの混合物を得た後、5%パラジウム/炭素(含水)触媒存在下還元することによりトランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-ドデカヒドロフェナントレン-2-オンエチレンアセタールを得た。カルボニル基の保護基を外した後、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリドとカリウム-t-ブトキシドより調整したウィッティヒ反応剤を反応させ、生成するエノールエーテルをTHF中10%塩酸水溶液にて加水分解した後、メタノール中水酸化ナトリウム水溶液で異性化を行いトランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-テトラヒドロフェナントレン-トランス-2-カルバルデヒドを得た。これに、メチルトリフェニルホスホニウムブロミドとカリウム-t-ブトキシドより調整したウィッティヒ反応剤を反応させることにより、トランス-2-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレンを得る。

トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-テトラヒドロフェナントレン-トランス-2-カルバルデヒドに種々のウィッティヒ反応剤を反応させることにより以下の化合物を得る。

トランス-2-(4-フルオロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(4-クロロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-

トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-  
トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-

トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン  
トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-



トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

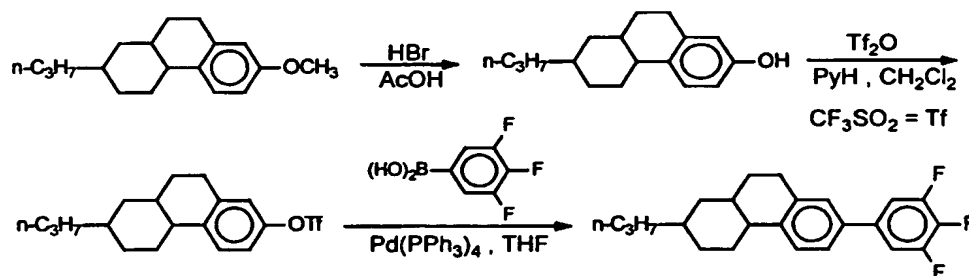
トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-テトラデカヒドロフェナントレン

(実施例23) トランス-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルフェニル)-トランス-1,2,3,4,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンの製造



7-メトキシ-トランス-2-プロピル-トランス-1,2,3,4,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン20g(この化合物の製造は、D. Varech, L. Lacombe and J. Lacques Nouv. J. Chim., 8, 445(1984)記載の方法で行った。)を酢酸80mL及び40%臭化水素酸80mLとともに10時間還流しトランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-オール19.1gを得た。粗生成物を塩化メチレン100mLに溶解し、無水トリフルオロメタンスルホン酸15.8mLを加え懸濁させ、5℃に冷却した。激しく攪拌しながら、ピリジン15mLを滴下しさらに1時間攪拌した。水100mLを加えて、反応を停止させ、有機層を分取した。水層はジクロロメタン80mLで抽出し、有機層を併せ、稀塩酸、飽和重曹水、水次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製してトリフルオロメタンスルホン酸 トランス-7-プロピル

-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-イルの24.5gを得た。これに、3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸13.2g(このものは3,4,5-トリフルオロプロモベンゼンとマグネシウムから調製されるグリニャール反応剤とトリメチルホウ酸とを反応させた後、稀塩酸で加水分解することで得た。)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.5g、及びリン酸カリウム21.2gとをジメチルホルムアミド120mL中80℃で10時間攪拌した。その後、室温まで冷却し水を加え、トルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、トランス-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン6.3gを得た。

NMR :  $\delta = 0.86 \sim 0.89$ (m, 5H)、 $\delta = 1.11 \sim 1.35$ (m, 15H)、 $\delta = 1.74 \sim 1.86$ (m, 8H)、 $\delta = 2.37$ (m, 1H)、 $\delta = 6.79$ (dd, 2H,  $J = 6.4$ Hz,  $J = 9.2$ Hz)

MS :  $m/e = 358$ (M<sup>+</sup>)

同様にして以下の化合物を得る。

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

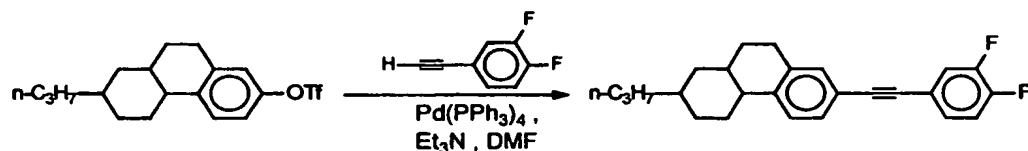
トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

(実施例24) トランス-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンの製造



トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-イルにジメチルホルムアミド及びトリエチルアミン中テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)存在下4-エチニル-1,2-ジフルオロベンゼンを反応させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから再結晶させて、トランス-2-プロピル-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,

3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-エチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,

2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ブチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ペンチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-ト

ランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘキシル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(4-フルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン



トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

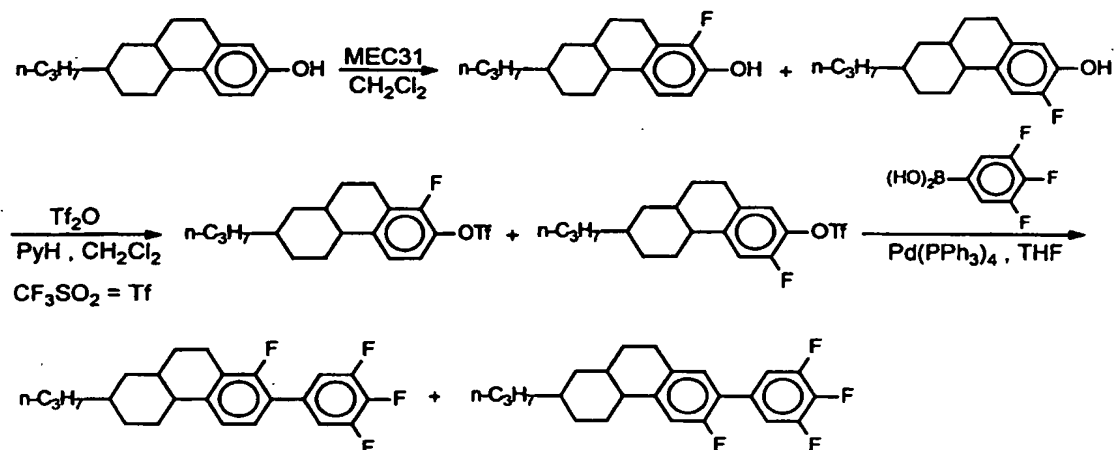
トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-ヘプチル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

(実施例25)8-フルオロ-トランス-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン及び6-フルオロ-トランス-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンの製造



実施例23で得られたトランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-オールを塩化メチレン中、ビステトラフルオロホウ酸 N,N'-ジフルオロ-2,2'-ビピリジニウム(MEC-31)を徐々に加え、さらに5時間室温で撹拌した。水、次いで10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、過剰のフッ素化剤を分解し、稀塩酸で酸性に戻した後、有機層を分取した。水層はジクロロメタンで抽出し、有機層を併せ、水次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン及びトルエン)で分離精製して8-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-オール及び6-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-オールのそれぞれを得た。

得られた、8-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-オールを塩化メチレンに溶解し、無水トリフルオロメタンスルホン酸を加え懸濁させ、5℃に冷却した。激しく撹拌しながら、ピリジンを滴下しさらに1時間撹拌した。水を加えて、反応を停止させ、有機層を分取し

た。水層はジクロロメタンで抽出し、有機層を併せ、稀塩酸、飽和重曹水、水次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製してトリフルオロメタンスルホン酸 8-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-イルを得た。これに、3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸(このものは3,4,5-トリフルオロブロモベンゼンとマグネシウムから調製されるグリニャール反応剤とトリメチルホウ酸とを反応させた後、稀塩酸で加水分解することで得た。)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、及びリン酸カリウムとをジメチルホルムアミド中80℃で10時間攪拌した。その後、室温まで冷却し水を加え、トルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、8-フルオロ-トランス-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンを得た。分離した6-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-オールも同様な工程にて6-フルオロ-トランス-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメト

キシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

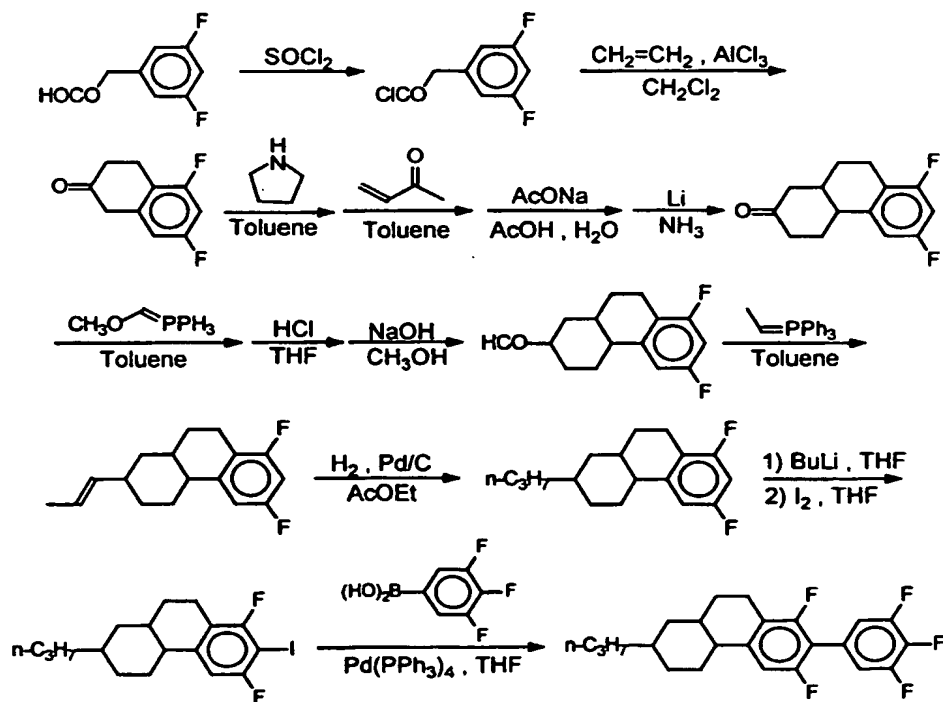
6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

(実施例26) トランス-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンの製造



(3,5-ジフルオロフェニル)-酢酸を塩化チオニルによって酸クロリドにした後、塩化メチレン中塩化アルミニウム存在下-10℃でエチレンガスを反応させることにより、5,7-ジフルオロ-3,4-ジヒドロ-1H-ナフタレン-2-オンを得る。これに、トルエン中ピロリジンを加え3時間加熱し共沸してくる水を除いた。過剰量のピロリジンをトルエンと共沸させ除去し、1-(5,7-ジフルオロ-1,4-ジヒドロナフタレン-2-イル)-ピロリジンを得た。このまま室温まで冷却し、再びトルエンを加え、水浴により冷却下、25℃以下でメチルビニルケトンを経過し滴下し加えた。滴下終了後、直ちに加熱し20時間加熱還流した。室温まで冷却し、酢酸ナトリウム、酢酸、水により調製したpH5の緩衝液を加え、さらに4時間加熱還流した。室温まで冷却後、有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を溜去し、6,8-ジフルオロ-トランス-4,4a,9,10-テトラヒドロ-3H-フェナントレン-2-オンを得た。

-40℃以下で液体アンモニア中金属リチウムを少量ずつ加えて溶解させた。内温を-30~-40℃に保ちながら、6,8-ジフルオロ-トランス-4,4a,9,10-テトラヒドロ-3H-フェナントレン-2-オン及びt-ブタノールのTHF溶液を滴下し、滴下後、30分間攪拌を続けた。固体の塩化アンモニウムを少量ずつ加えてリチウムを酸化した後、室温まで昇温し、アンモニアを溜去した。水を加え、トルエンで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を溜去し、減圧蒸留して6,8-ジフルオロ-トランス-3,4,4a,9,10,10a-ヘキサヒドロ-1H-フェナントレン-2-オンを得た。これに、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリドとカリウム-t-ブトキシドより調整したウィッティヒ反応剤を反応させ、生成するエノールエーテルをTHF中10%塩酸水溶液にて加水分解した後、メタノール中水酸化ナトリウム水溶液で異性化を行い6,8-ジフルオロ-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-カルバアルデヒドを得た。これに、エチルトリフェニルホスホニウムブロミドとカリウム-t-ブトキシドより調整したウィッティヒ反応剤を反応させることにより、6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロペニル-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンを得た後、5%パラジウム/炭素(含水)触媒存在下水素にて還元することにより6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンを得る。これをn-ブチ

ルリチウム-ヘキサン溶液にてリチオ化した後、ヨウ素を反応させ6,8-ジフルオロ-7-ヨード-トランス-2-プロピル-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンを得る。

6,8-ジフルオロ-7-ヨード-トランス-2-プロピル-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンに3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸(このものは3,4,5-トリフルオロプロモベンゼンとマグネシウムから調製されるグリニャール反応剤とトリメチルホウ酸とを反応させた後、稀塩酸で加水分解することで得た。)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、及びリン酸カリウムと加えジメチルホルムアミド中80℃で10時間攪拌した。その後、室温まで冷却し水を加え、トルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、さらにエタノールから3回再結晶させて、6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-カルバアルデヒドに種々のウィッティヒ反応剤を反応させ、その後同様な反応を行うことにより以下の化合物を得る。

6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン



- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-ビニル-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

ル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン
- 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

ル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(3-ブテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(4-フルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

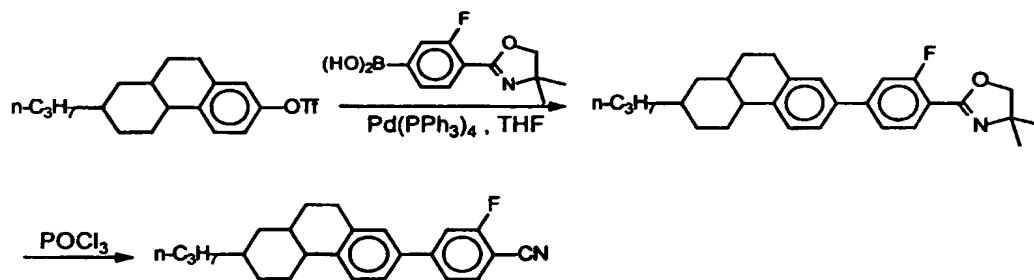
6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3-フルオロ-4-トリフルオロ

メチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオ  
 ロメチルフェニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(4-クロロフェニル)-トランス-  
 1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3-フルオロ-4-クロロフェニ  
 ル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン  
 6,8-ジフルオロ-トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェ  
 ニル)-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン

(実施例27)2-フルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒ  
 ドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



実施例23で得た、トリフルオロメタンスルホン酸 トランス-7-プロピル-トラン  
 ス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-イルにテトラキス(トリフェニ  
 ルホスフィン)パラジウム存在下4-(4,4-ジメチル-4,5-ジヒドロオキサゾール-2-イ  
 ル)-2-フルオロフェニルホウ酸を反応させた後、オキシ塩化リンを反応させシア  
 ノ基の保護基を外すことにより2-フルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,  
 6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

4-(トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-  
 トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
 2-フルオロ-4-(トランス-7-エチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナ

ントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-エチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ブチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ブチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ペンチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

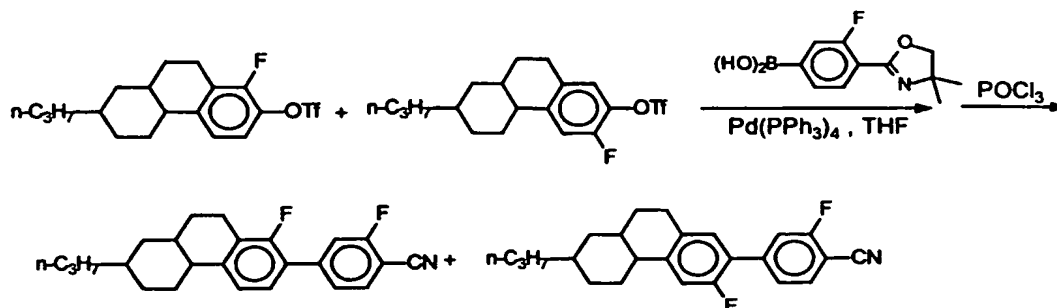
2-フルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ヘキシル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ヘプチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例28)2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



実施例25で得られたトリフルオロメタンスルホン酸 8-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-イルに、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム存在下4-(4,4-ジメチル-4,5-ジヒドロオキサゾール-2-イル)-2-フルオロフェニルホウ酸を反応させた後、オキシ塩化リンを反応させシアノ基の保護基を外すことにより2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

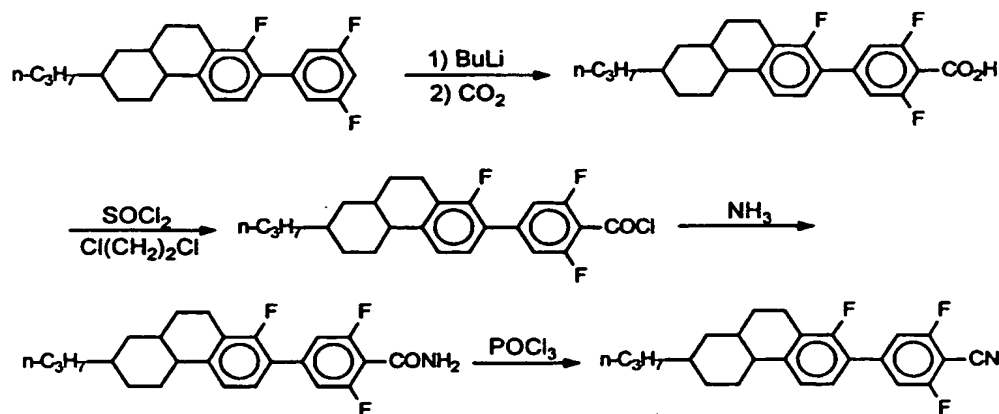
2-フルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例29)2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルの製造



実施例25の方法で製造した、1-フルオロ-トランス-7-プロピル-2-(3,5-ジフルオロ



フェニル)-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレンをブチルリチウム-ヘキサン溶液にてリチオ化した後、炭素ガスを反応させ2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-安息香酸を得る。これを、塩化チオニルにて酸クロリドとした後アンモニアを反応させ、2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンズアミドを得た。これにオキシ塩化リンを反応させ脱水することにより、2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリルを得た。

同様にして以下の化合物を得る。

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-エチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ブチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オ

クタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-エチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2,6-ジフルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
2-フルオロ-4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル  
4-(1,3-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-エチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ブチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ペンチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(1-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-エチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

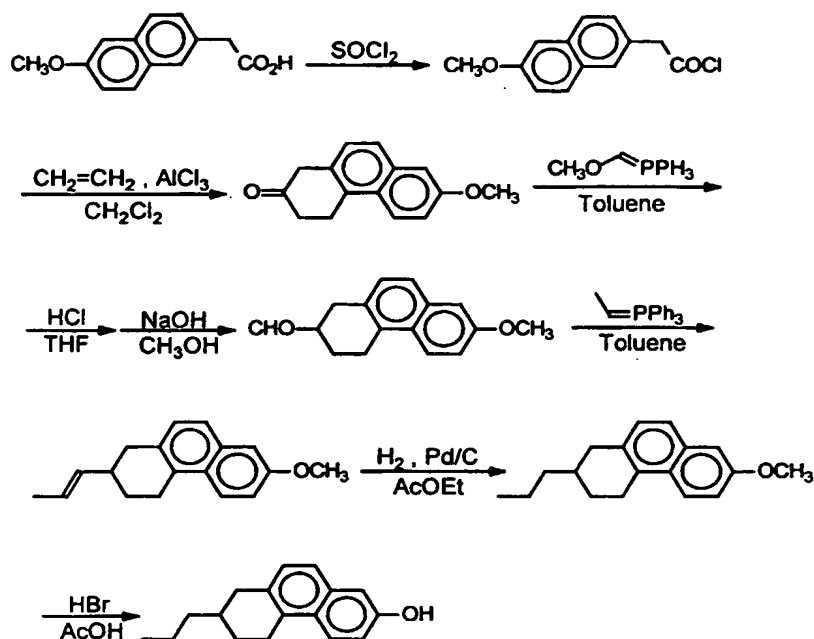
2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ブチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ペンチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,6-ジフルオロ-4-(3-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例30)トランス-7-プロピル-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン-2-オール<sup>1</sup>の製造



(6-メトキシナフタレン-2-イル)-酢酸を塩化チオニルによって酸クロリドとした後、塩化メチレン中塩化アルミニウム存在下-10℃でエチレンガスを反応させることにより、7-メトキシ-3,4-ジヒドロ-1H-フェナントレン-2-オンを得る。これに、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリドとカリウム-*t*-ブトキシドより調整したウィッティヒ反応剤を反応させ、生成するエノールエーテルをTHF中10%塩酸水溶液にて加水分解した後、メタノール中水酸化ナトリウム水溶液で異性化を行い7-メトキシ-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン-トランス-2-カルバルデヒドを得た。これに、エチルトリフェニルホスホニウムブロミドとカリウム-*t*-ブトキシドより調整したウィッティヒ反応剤を反応させることにより、7-メトキシ-トランス-2-プロペニル-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレンを得た後、5%パラジウム/炭素(含水)触媒存在下水素にて還元することにより7-メトキシ-トランス-2-プロピル-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレンを得る。これを*n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液にてリチオ化した後、ヨウ素を反応させトランス-7-プロピル-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン-2-オールを得る。この化合物を実施例23~29と同様

の反応を行い以下の化合物を得た。

トランス-2-プロピル-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-フルオロフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,4-ジフルオロフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-ジフルオロメトキシフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(4-クロロフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニルエチニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフ

エナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

8-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン

- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 6-フルオロ-トランス-2-プロピル-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン
- 4-(トランス-7-プロピル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(トランス-7-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(トランス-7-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(トランス-7-ブチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル
- 4-(トランス-7-ブチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル
- 2-フルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-



ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ヘキシル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ヘプチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(8-フルオロ-トランス-7-プロピル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(8-フルオロ-トランス-7-プロピル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(8-フルオロ-トランス-7-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(8-フルオロ-トランス-7-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(8-フルオロ-トランス-7-ブチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(8-フルオロ-トランス-7-ブチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(8-フルオロ-トランス-7-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(8-フルオロ-トランス-7-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(8-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(8-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(8-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(8-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-トランス-7-プロピル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-トランス-7-プロピル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-トランス-7-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-  
2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-トランス-7-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベ  
ンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-トランス-7-ブチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-  
2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-トランス-7-ブチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベ  
ンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-トランス-7-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレ  
ン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-トランス-7-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレ  
ン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-トランス-7-ヘキシル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-  
ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレ  
ン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6-フルオロ-トランス-7-ヘプチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-

ベンゾニトリル

4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-プロピル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-ブチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

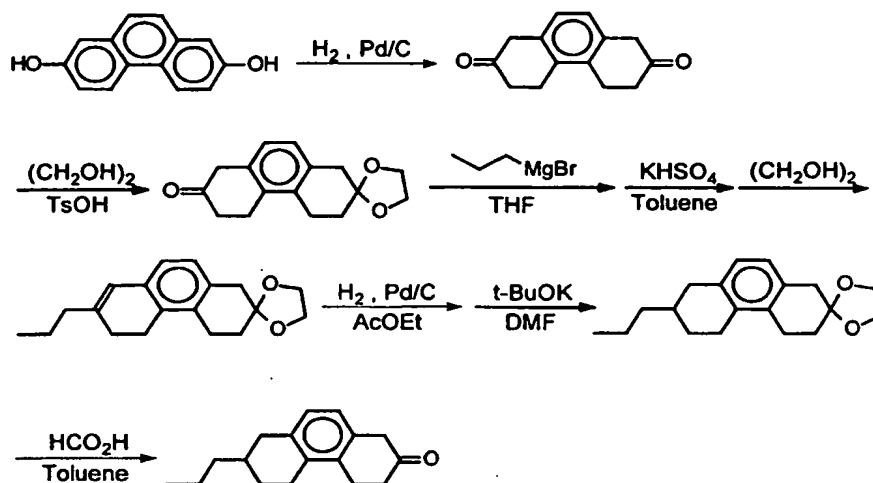
2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-ヘキシル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(6,8-ジフルオロ-トランス-7-ヘプチル-5,6,7,8-テトラヒドロフェナントレン-2-イル)-ベンゾニトリル

(実施例31) トランス-7-プロピル-3,4,5,6,7,8-テトラヒドロ-1H-フェナントレン-2-オンの製造



フェナントレン-2,7-ジオールを5%パラジウム/炭素(含水)触媒存在下水素にて還元した後、三酸化クロム、硫酸、水の混合物にて酸化し1,3,4,5,6,8-ヘキサヒドロフェナントレン-2,7-ジオンを得る。この化合物のカルボニル基の片方をエチレングリコールにて保護した後、プロピルマグネシウムブロミドを反応させ、酸触媒存在下脱水し、部分的にはずれた保護基をかけ直すことにより7-プロピル-3,4,5,6-テトラヒドロ-1H-フェナントレン-2-オンエチレンアセタールを得る。これを、5%パラジウム/炭素(含水)触媒存在下水素にて還元した後、DMF中カリウム-*t*-ブトキシドにて異性化することによりトランス-7-プロピル-3,4,5,6,7,8-テトラヒドロ-1H-フェナントレン-2-オンを得る。この化合物を実施例17~22と同様の反応を行い以下の化合物を得た。

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オク

タヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-  
-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,  
2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニ  
ル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-  
オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-  
オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,  
3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-  
1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ  
フェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オ  
クタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-  
オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-フルオロフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オ  
クタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,4-ジフルオロフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8  
-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,5-ジフルオロフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8  
-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,4,5-トリフルオロフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,  
6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-トリフルオロメトキシフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-ジフルオロメトキシフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(4-クロロフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-プロピル-トランス-7-[2-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)エチル]-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

2-フルオロ-4-(トランス-7-プロピル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-プロピル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-エチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-エチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ブチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トラ

ンス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ブチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ヘキシル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2-フルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

4-(トランス-7-ヘプチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-エチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-プロピル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-ブチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘキシル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

2,5-ジフルオロ-4-(トランス-7-ヘプチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-トランス-2-イル)-ベンゾニトリル

トランス-7-プロピル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-プロピル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-エチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-エチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

トランス-7-エチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-ブチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-ブチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

トランス-7-ブチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3-フルオロフェニル

トランス-7-ペンチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-7-ヘプチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノフェニル

トランス-7-ヘプチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-



シアノ-3-フルオロフェニル

トランス-7-ヘプチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン-2-カルボン酸 4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル

トランス-2-(4-フルオロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,4-ジフルオロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(4-クロロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-トランス-7-ビニル-トランス-テトラヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-プロペニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-

オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-1-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4,

5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(トランス-3-ペンテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-フルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロフェニル)-トランス-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,4,5-トリフルオロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

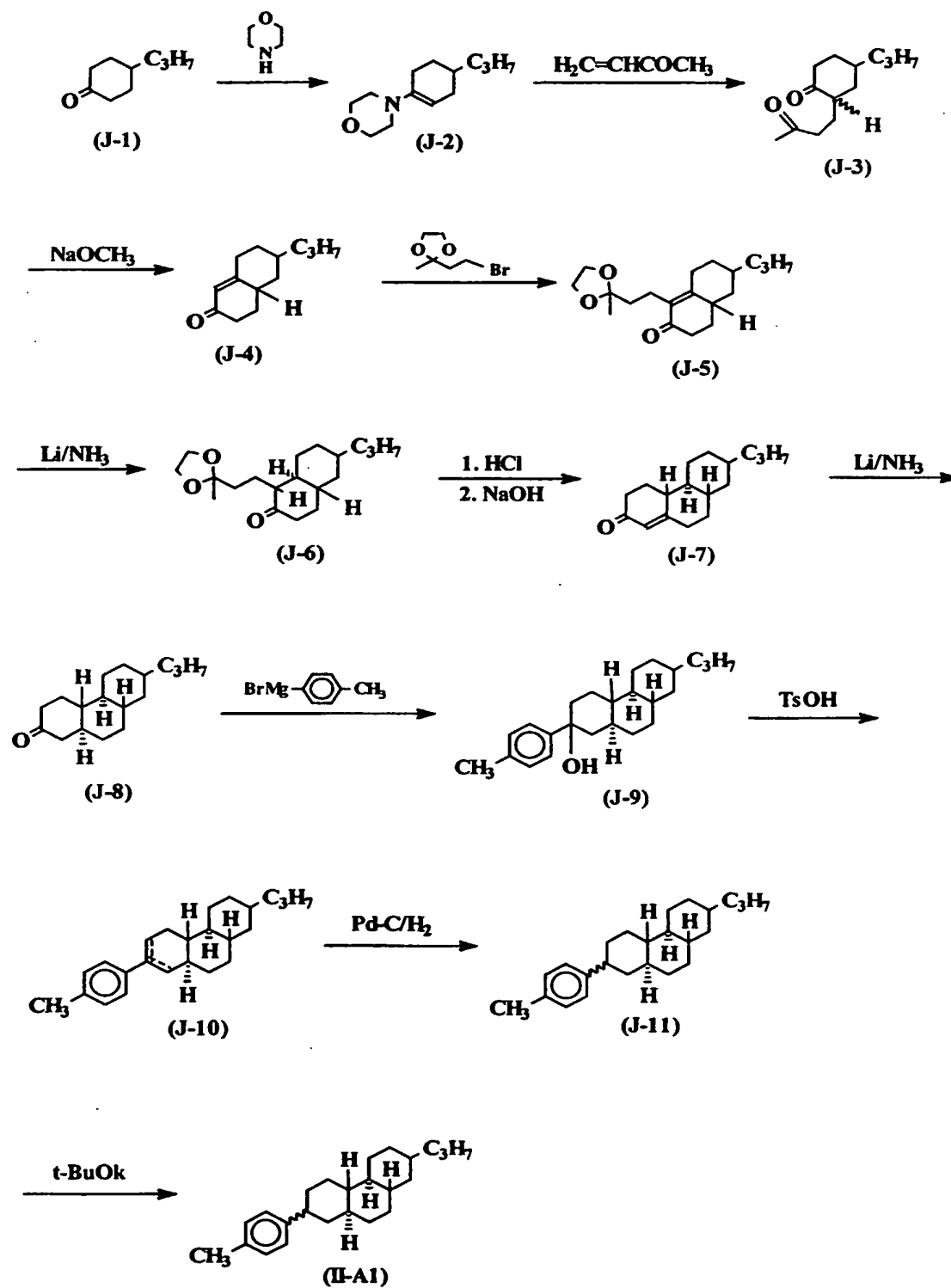
トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

トランス-2-(3-ブテニル)-トランス-7-(3,5-ジフルオロ-4-クロロフェニル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン

(実施例32)2-(4-メチルフェニル)-7-(n-プロピル)-4a $\alpha$ ,4b $\beta$ ,8a $\alpha$ ,8b $\beta$ -テトラデカヒドロフェナントレン(II-A1)の製造



(1) 1-モルホリノ-4-n-プロピルシ-1-シクロヘキセン(J-2)の合成

4-n-プロピルシクロヘキサノン(J-1)44.9g、モルホリン33.2g、p-トルエンスルホン酸0.32gをトルエン200mlに溶解し、水抜き装置を用いて水が出なくなるまで加熱還流下反応させた後、減圧蒸留しエナミン(J-2)61.4gを得た。

(2) 4-n-プロピル-2-(3-オキソブチル)シクロヘキサノン(J-3)の合成

エナミン(J-2)29.3g、3-ブテン-2-オン20mlをトルエン150mlに溶解し100℃で4時間反応させた。6N塩酸で処理、水洗、乾燥後シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:塩化メチレン=1:1)で精製しシクロヘキサノン(J-3)21.5gを得た。

(3) 6-n-プロピル-4,4a,5,6,7,8-ヘキサヒドロ-2(3H)-ナフタレノン(J-4)の合成

シクロヘキサノン(J-3)21.5gをメタノール250mlに溶解し、ナトリウムメトキシド溶液(ナトリウム4.6g/メタノール250ml)を加え窒素雰囲気中加熱還流下90分反応させた。塩酸で中和した後メタノールを留去しトルエンで抽出した。水洗、乾燥後シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:塩化メチレン=1:1)で精製しナフタレノン(J-4)13.7gを得た。

(4) 6-n-プロピル-4,4a,5,6,7,8-ヘキサヒドロ-1-[2-(2-メチル-1,3-ジオキソラ-2-ニル)エチル]-2(3H)-ナフタレノン(J-5)の合成

窒素雰囲気下水素化ナトリウム(55%Dispersion)2.2gを乾燥ジメチルスルホキシド(DMSO)100mlに分散し65℃1時間加熱した。室温に冷却後ナフタレノン(J-4)9.6gのDMSO(100ml)溶液を加え1時間攪拌した。次に、2-(2-ブロモメチル)-2-メチル-1,3-ジオキソラン9.8gのDMSO(50ml)溶液を加え19時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液250mlを0℃で加えトルエンで抽出、乾燥後シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:塩化メチレン=1:1)で精製しナフタレノン(J-5)8.4gを得た。



(5) 6-n-プロピルオクタヒドロ-1-[2-(2-メチル-1,3-ジオキソラ-2-ニル)エチル]-2(1H)-ナフタレノン(J-6)の合成

リチウム0.8gの液体アンモニア溶液(約600ml)中に、ナフタレノン(J-5)6.2gのテトラヒドロフラン(THF)(80ml)溶液を滴下した。90分攪拌した後、塩化アンモニウム8.0gを加えアンモニアを留去し塩化メチレンで抽出した。シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン：塩化メチレン=1:1)で精製しナフタレノン(J-6)3.7gを得た。

(6) 7-n-プロピル-4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-デカヒドロ-2(3H)-フェナントレノン(J-7)の合成

ナフタレノン(J-6)3.7gをトルエン100mlに6N塩酸10mlを加え80℃で2時間反応させた。有機層を分離し1N水酸化ナトリウム水溶液3mlを加え、水抜き装置を用いて水が出なくなるまで加熱還流下反応させた。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、乾燥後シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン：塩化メチレン=1:1)で精製しフェナントレノン(J-7)の2.4gを得た。

(7) 7-n-プロピル-テトラデカヒドロ-2-フェナントレノン(J-8)の合成

リチウム0.4gの液体アンモニア溶液(約300ml)中に、フェナントレノン(J-7)2.4gのテトラヒドロフラン(THF)(40ml)溶液を滴下した。90分攪拌した後、塩化アンモニウム4.0gを加えアンモニアを留去し塩化メチレンで抽出した。シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン：塩化メチレン=1:1)で精製しフェナントレノン(J-8)1.5gを得た。

(8) 2-(4-メチルフェニル)-7-n-プロピル-テトラデカヒドロ-2-フェナントレノール(J-9)の合成

p-トリルプロミド1.20g及びマグネシウム0.20gから調製したGrignard試薬(1mol/l/THF)8mlを、フェナントレノン(J-8)1.5gのTHF(20ml)溶液に約1時間かけて滴下した。さらに2時間攪拌した後室温まで冷却し、10%塩酸水溶液10mlを加え攪拌した。トルエン100mlで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄した。乾燥後溶媒を留去してフェナントレノール(J-9)(粗成物)2.1gを得た。これは

精製せずに次の反応に使用した。

(9) 2-(4-メチルフェニル)-7-n-プロピル-4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-デカヒドロ-(3H and/or 1H)-フェナントレン(J-10)の合成

フェナントレノール(J-9)(粗成物)2.1gをトルエン30mlに溶解し、0.1gのパラトルエンスルホン酸1水和物を加えた後、水抜き装置を用いて水が出なくなるまで加熱還流下反応させた。室温に戻し水10ml加えた。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄した。乾燥後溶媒を留去してフェナントレン(J-10)(粗成物)2.0gを得た。これは精製せずに次の反応に使用した。

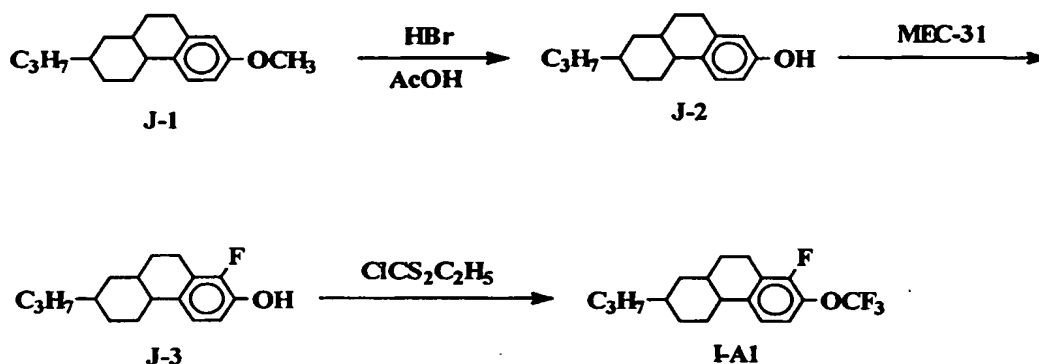
(10) 2-(4-メチルフェニル)-7-n-プロピル-テトラデカヒドロフェナントレン(J-11)の合成

オートクレーブにフェナントレン(J-10)(粗成物)2.0gの酢酸エチル溶液(30ml)、0.3gの5%パラジウムカーボン(含水物)を入れ、。水素圧4Kg/cm<sup>2</sup>下室温で5時間攪拌した。触媒をセライト濾過した後、溶媒を留去してフェナントレン(J-11)2.0g(粗成物)を得た。これは精製せずに次の反応に使用した。

(11) 2-(4-メチルフェニル)-7-n-プロピル-4a $\alpha$ ,4b $\beta$ ,8a $\alpha$ ,8b $\beta$ -テトラデカヒドロフェナントレン(II-A1)の合成

フェナントレン(J-11)(粗成物)2.0gをジメチルホルムアミド(DMF)30mlに溶解する。カリウムt-ブトキシド0.7gを加え、加熱還流下5時間反応させた。室温まで冷却した後水10mlを加え、トルエン50mlで2回抽出した。有機層を合わせ10%塩酸水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水各200mLにより順次洗浄した。乾燥後溶媒を留去し、シリカゲルクロマトグラフィー(トルエン)で精製し2-(4-メチルフェニル)-7-n-プロピル-4a $\alpha$ ,4b $\beta$ ,8a $\alpha$ ,8b $\beta$ -テトラデカヒドロフェナントレン(II-A1)1.0gを得た。

(実施例33)トランス-2-プロピル-7-トリフルオロメトキシ-8-フルオロ-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン(I-A1)の製造



(1) トランス-2-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-7-オール(J-2)の合成

7-メトキシ-トランス-2-プロピル-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン(J-1)20g(この化合物の合成は、D. Varech, L. Lacombe and J. Lacques Nouv. J. Chim., 8, 445(1984)記載の方法で行った。)を酢酸80mL及び40%臭化水素酸80mLとともに10時間加熱還流しオクタヒドロフェナントレン-2-オール(J-2)19.1gを得た。

(2) トランス-1-フルオロ-7-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-2-オール(J-3)の合成

オクタヒドロフェナントレン-2-オール(J-2)12.2gを塩化メチレン60mlに溶解し、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム0.9g加えた後、攪拌しながら10.7gのMEC-31を1時間ごとに4回に分けて加えた。5時間攪拌した後、水20mlを加え塩化メチレンで抽出し、水、飽和食塩水で順次洗浄し乾燥後、溶媒を留去して化合物(J-3)10.5gを得た。これは精製せずに次の反応に使用した。

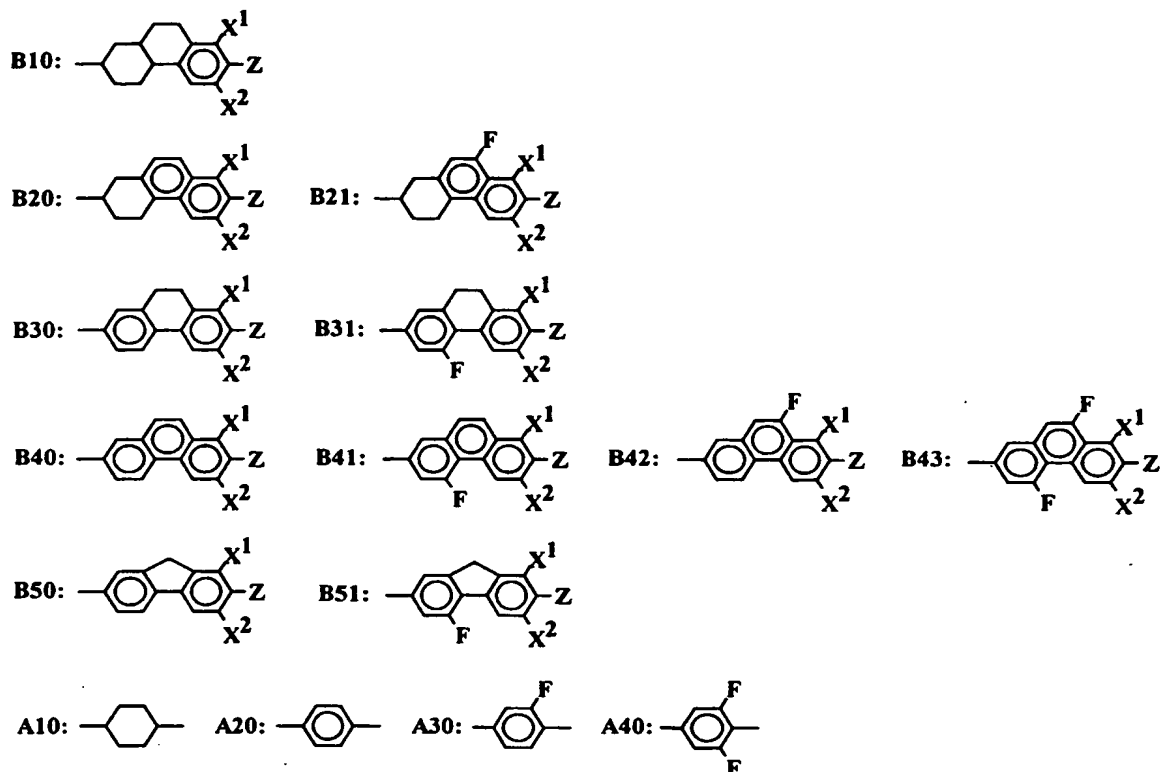
(3) トランス-2-プロピル-7-トリフルオロメトキシ-8-フルオロ-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン(I-A1)の合成

水素化ナトリウム1.7gをテトラヒドロフラン(THF)5mlに懸濁させ、そこに化合

物(J-3)10.5gのTHF溶液50mlを滴下した。1時間攪拌後、クロロジチオ炭酸-S-エチル8.1gのTHF溶液40mlを滴下した。1時間攪拌後、水20mlを加え酢酸エチル60mlで抽出した。水洗、乾燥後溶媒を留去してクロロジチオ炭酸-S-エチル-8-フルオロ-2-プロピル-トランス-4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロフェナントレン-7-イル12.5gを得た。これを塩化メチレン50mlに溶解し、0℃に冷却したフッ化水素-メラミン錯体300g及び1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントインの11塩化メチレン溶液に滴下した。30分攪拌後、水200mlを加え有機層を分離し

水洗、乾燥後溶媒を留去して残査をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン)で精製した。この精製物をTHF50mlに溶解し、-78℃で1.6Mn-ブチルリチウムヘキサン溶液50mlを滴下した。20分攪拌後、水10mlを加え有機層を分離し、水洗、乾燥後溶媒を留去して残査をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=9/1)で精製し、更にエタノールから再結晶させて、トランス-2-プロピル-7-トリフルオロメトキシ-8-フルオロ-トランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレン(I-A1)7.6gを得た。

以下、好ましい具体例を掲げる。ここで、具体例を表示するのに以下の略号を用いるものとする。

R: R01:CH<sub>3</sub>

R02:Alky (C2-C5)

R03:CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>R04:CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub>R05:CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>R06:CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>R07:CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>R08:CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>R09:CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>R10:CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>R11:CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>R12:CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>L: L10:CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>: X00=H

X10=F

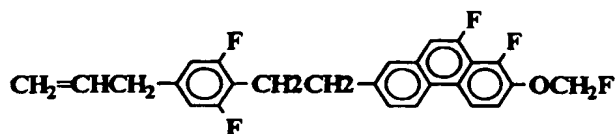
Z: Z00=H

Z10=F

Z20=OCF<sub>3</sub>Z21=OCHF<sub>2</sub>Z22=OCH<sub>2</sub>FZ30=CF<sub>3</sub>

Z40=CN

上記に於いて部分構造式等及びそれらの付帯事項は請求項1に記載したものと同一である。好ましい化合物は、これらの部分構造式の略号を組み合わせる表示することが出来る。例えば、R05-A40-L10-B42-X10-X00-Z22は



R05-A40-L10-B42-X10-X00-Z22

を表している。但し、X1、X2、Zはこの順序に記載されるものとする。また、下記の具体例は一部の例示化合物であり、これにより本発明の範囲が限定されるものではない。

R02-B10-H-H-Z00 R02-B10-H-H-Z10 R02-B10-H-H-Z20 R02-B10-H-H-Z30  
 R02-B10-H-H-Z40 R02-B10-H-F-Z00 R02-B10-H-F-Z10 R02-B10-H-F-Z20  
 R02-B10-H-F-Z30 R02-B10-H-F-Z40 R02-B10-F-H-Z00 R02-B10-F-H-Z10  
 R02-B10-F-H-Z20 R02-B10-F-H-Z30 R02-B10-F-H-Z40 R02-B10-F-H-Z40  
 R02-B10-F-F-Z00 R02-B10-F-F-Z10 R02-B10-F-F-Z20 R02-B10-F-F-Z30  
 R02-B10-F-F-Z40 R02-B20-H-H-Z00 R02-B20-H-H-Z10 R02-B20-H-H-Z20  
 R02-B20-H-H-Z30 R02-B20-H-H-Z40 R02-B20-H-F-Z00 R02-B20-H-F-Z10  
 R02-B20-H-F-Z20 R02-B20-H-F-Z30 R02-B20-H-F-Z40 R02-B20-F-H-Z00  
 R02-B20-F-H-Z10 R02-B20-F-H-Z20 R02-B20-F-H-Z30 R02-B20-F-H-Z40  
 R02-B20-F-H-Z40 R02-B20-F-F-Z00 R02-B20-F-F-Z10 R02-B20-F-F-Z20  
 R02-B20-F-F-Z30 R02-B20-F-F-Z40 R02-B30-H-H-Z00 R02-B30-H-H-Z10  
 R02-B30-H-H-Z20 R02-B30-H-H-Z30 R02-B30-H-H-Z40 R02-B30-H-F-Z00  
 R02-B30-H-F-Z10 R02-B30-H-F-Z20 R02-B30-H-F-Z30 R02-B30-H-F-Z40  
 R02-B30-F-H-Z00 R02-B30-F-H-Z10 R02-B30-F-H-Z20 R02-B30-F-H-Z30  
 R02-B30-F-H-Z40 R02-B30-F-H-Z40 R02-B30-F-F-Z00 R02-B30-F-F-Z10  
 R02-B30-F-F-Z20 R02-B30-F-F-Z30 R02-B30-F-F-Z40 R02-B40-H-H-Z00  
 R02-B40-H-H-Z10 R02-B40-H-H-Z20 R02-B40-H-H-Z30 R02-B40-H-H-Z40  
 R02-B40-H-F-Z00 R02-B40-H-F-Z10 R02-B40-H-F-Z20 R02-B40-H-F-Z30  
 R02-B40-H-F-Z40 R02-B40-F-H-Z00 R02-B40-F-H-Z10 R02-B40-F-H-Z20  
 R02-B40-F-H-Z30 R02-B40-F-H-Z40 R02-B40-F-H-Z40 R02-B40-F-F-Z00  
 R02-B40-F-F-Z10 R02-B40-F-F-Z20 R02-B40-F-F-Z30 R02-B40-F-F-Z40

R02-B50-H-H-Z00 R02-B50-H-H-Z10 R02-B50-H-H-Z20 R02-B50-H-H-Z30  
R02-B50-H-H-Z40 R02-B50-H-F-Z00 R02-B50-H-F-Z10 R02-B50-H-F-Z20  
R02-B50-H-F-Z30 R02-B50-H-F-Z40 R02-B50-F-H-Z00 R02-B50-F-H-Z10  
R02-B50-F-H-Z20 R02-B50-F-H-Z30 R02-B50-F-H-Z40 R02-B50-F-H-Z40  
R02-B50-F-F-Z00 R02-B50-F-F-Z10 R02-B50-F-F-Z20 R02-B50-F-F-Z30  
R02-B50-F-F-Z40  
R03-B10-H-H-Z00 R03-B10-H-H-Z10 R03-B10-H-H-Z20 R03-B10-H-H-Z30  
R03-B10-H-H-Z40 R03-B10-H-F-Z00 R03-B10-H-F-Z10 R03-B10-H-F-Z20  
R03-B10-H-F-Z30 R03-B10-H-F-Z40 R03-B10-F-H-Z00 R03-B10-F-H-Z10  
R03-B10-F-H-Z20 R03-B10-F-H-Z30 R03-B10-F-H-Z40 R03-B10-F-H-Z40  
R03-B10-F-F-Z00 R03-B10-F-F-Z10 R03-B10-F-F-Z20 R03-B10-F-F-Z30  
R03-B10-F-F-Z40 R03-B20-H-H-Z00 R03-B20-H-H-Z10 R03-B20-H-H-Z20  
R03-B20-H-H-Z30 R03-B20-H-H-Z40 R03-B20-H-F-Z00 R03-B20-H-F-Z10  
R03-B20-H-F-Z20 R03-B20-H-F-Z30 R03-B20-H-F-Z40 R03-B20-F-H-Z00  
R03-B20-F-H-Z10 R03-B20-F-H-Z20 R03-B20-F-H-Z30 R03-B20-F-H-Z40  
R03-B20-F-H-Z40 R03-B20-F-F-Z00 R03-B20-F-F-Z10 R03-B20-F-F-Z20  
R03-B20-F-F-Z30 R03-B20-F-F-Z40 R03-B30-H-H-Z00 R03-B30-H-H-Z10  
R03-B30-H-H-Z20 R03-B30-H-H-Z30 R03-B30-H-H-Z40 R03-B30-H-F-Z00  
R03-B30-H-F-Z10 R03-B30-H-F-Z20 R03-B30-H-F-Z30 R03-B30-H-F-Z40  
R03-B30-F-H-Z00 R03-B30-F-H-Z10 R03-B30-F-H-Z20 R03-B30-F-H-Z30  
R03-B30-F-H-Z40 R03-B30-F-H-Z40 R03-B30-F-F-Z00 R03-B30-F-F-Z10  
R03-B30-F-F-Z20 R03-B30-F-F-Z30 R03-B30-F-F-Z40 R03-B40-H-H-Z00  
R03-B40-H-H-Z10 R03-B40-H-H-Z20 R03-B40-H-H-Z30 R03-B40-H-H-Z40  
R03-B40-H-F-Z00 R03-B40-H-F-Z10 R03-B40-H-F-Z20 R03-B40-H-F-Z30  
R03-B40-H-F-Z40 R03-B40-F-H-Z00 R03-B40-F-H-Z10 R03-B40-F-H-Z20  
R03-B40-F-H-Z30 R03-B40-F-H-Z40 R03-B40-F-H-Z40 R03-B40-F-F-Z00  
R03-B40-F-F-Z10 R03-B40-F-F-Z20 R03-B40-F-F-Z30 R03-B40-F-F-Z40  
R03-B50-H-H-Z00 R03-B50-H-H-Z10 R03-B50-H-H-Z20 R03-B50-H-H-Z30  
R03-B50-H-H-Z40 R03-B50-H-F-Z00 R03-B50-H-F-Z10 R03-B50-H-F-Z20

R03-B50-H-F-Z30 R03-B50-H-F-Z40 R03-B50-F-H-Z00 R03-B50-F-H-Z10  
R03-B50-F-H-Z20 R03-B50-F-H-Z30 R03-B50-F-H-Z40 R03-B50-F-H-Z40  
R03-B50-F-F-Z00 R03-B50-F-F-Z10 R03-B50-F-F-Z20 R03-B50-F-F-Z30  
R03-B50-F-F-Z40  
R05-B10-H-H-Z00 R05-B10-H-H-Z10 R05-B10-H-H-Z20 R05-B10-H-H-Z30  
R05-B10-H-H-Z40 R05-B10-H-F-Z00 R05-B10-H-F-Z10 R05-B10-H-F-Z20  
R05-B10-H-F-Z30 R05-B10-H-F-Z40 R05-B10-F-H-Z00 R05-B10-F-H-Z10  
R05-B10-F-H-Z20 R05-B10-F-H-Z30 R05-B10-F-H-Z40 R05-B10-F-H-Z40  
R05-B10-F-F-Z00 R05-B10-F-F-Z10 R05-B10-F-F-Z20 R05-B10-F-F-Z30  
R05-B10-F-F-Z40 R05-B20-H-H-Z00 R05-B20-H-H-Z10 R05-B20-H-H-Z20  
R05-B20-H-H-Z30 R05-B20-H-H-Z40 R05-B20-H-F-Z00 R05-B20-H-F-Z10  
R05-B20-H-F-Z20 R05-B20-H-F-Z30 R05-B20-H-F-Z40 R05-B20-F-H-Z00  
R05-B20-F-H-Z10 R05-B20-F-H-Z20 R05-B20-F-H-Z30 R05-B20-F-H-Z40  
R05-B20-F-H-Z40 R05-B20-F-F-Z00 R05-B20-F-F-Z10 R05-B20-F-F-Z20  
R05-B20-F-F-Z30 R05-B20-F-F-Z40 R05-B30-H-H-Z00 R05-B30-H-H-Z10  
R05-B30-H-H-Z20 R05-B30-H-H-Z30 R05-B30-H-H-Z40 R05-B30-H-F-Z00  
R05-B30-H-F-Z10 R05-B30-H-F-Z20 R05-B30-H-F-Z30 R05-B30-H-F-Z40  
R05-B30-F-H-Z00 R05-B30-F-H-Z10 R05-B30-F-H-Z20 R05-B30-F-H-Z30  
R05-B30-F-H-Z40 R05-B30-F-H-Z40 R05-B30-F-F-Z00 R05-B30-F-F-Z10  
R05-B30-F-F-Z20 R05-B30-F-F-Z30 R05-B30-F-F-Z40 R05-B40-H-H-Z00  
R05-B40-H-H-Z10 R05-B40-H-H-Z20 R05-B40-H-H-Z30 R05-B40-H-H-Z40  
R05-B40-H-F-Z00 R05-B40-H-F-Z10 R05-B40-H-F-Z20 R05-B40-H-F-Z30  
R05-B40-H-F-Z40 R05-B40-F-H-Z00 R05-B40-F-H-Z10 R05-B40-F-H-Z20  
R05-B40-F-H-Z30 R05-B40-F-H-Z40 R05-B40-F-H-Z40 R05-B40-F-F-Z00  
R05-B40-F-F-Z10 R05-B40-F-F-Z20 R05-B40-F-F-Z30 R05-B40-F-F-Z40  
R05-B50-H-H-Z00 R05-B50-H-H-Z10 R05-B50-H-H-Z20 R05-B50-H-H-Z30  
R05-B50-H-H-Z40 R05-B50-H-F-Z00 R05-B50-H-F-Z10 R05-B50-H-F-Z20  
R05-B50-H-F-Z30 R05-B50-H-F-Z40 R05-B50-F-H-Z00 R05-B50-F-H-Z10  
R05-B50-F-H-Z20 R05-B50-F-H-Z30 R05-B50-F-H-Z40 R05-B50-F-H-Z40



R05-B50-F-F-Z00 R05-B50-F-F-Z10 R05-B50-F-F-Z20 R05-B50-F-F-Z30  
R05-B50-F-F-Z40  
R06-B10-H-H-Z00 R06-B10-H-H-Z10 R06-B10-H-H-Z20 R06-B10-H-H-Z30  
R06-B10-H-H-Z40 R06-B10-H-F-Z00 R06-B10-H-F-Z10 R06-B10-H-F-Z20  
R06-B10-H-F-Z30 R06-B10-H-F-Z40 R06-B10-F-H-Z00 R06-B10-F-H-Z10  
R06-B10-F-H-Z20 R06-B10-F-H-Z30 R06-B10-F-H-Z40 R06-B10-F-H-Z40  
R06-B10-F-F-Z00 R06-B10-F-F-Z10 R06-B10-F-F-Z20 R06-B10-F-F-Z30  
R06-B10-F-F-Z40 R06-B20-H-H-Z00 R06-B20-H-H-Z10 R06-B20-H-H-Z20  
R06-B20-H-H-Z30 R06-B20-H-H-Z40 R06-B20-H-F-Z00 R06-B20-H-F-Z10  
R06-B20-H-F-Z20 R06-B20-H-F-Z30 R06-B20-H-F-Z40 R06-B20-F-H-Z00  
R06-B20-F-H-Z10 R06-B20-F-H-Z20 R06-B20-F-H-Z30 R06-B20-F-H-Z40  
R06-B20-F-H-Z40 R06-B20-F-F-Z00 R06-B20-F-F-Z10 R06-B20-F-F-Z20  
R06-B20-F-F-Z30 R06-B20-F-F-Z40 R06-B30-H-H-Z00 R06-B30-H-H-Z10  
R06-B30-H-H-Z20 R06-B30-H-H-Z30 R06-B30-H-H-Z40 R06-B30-H-F-Z00  
R06-B30-H-F-Z10 R06-B30-H-F-Z20 R06-B30-H-F-Z30 R06-B30-H-F-Z40  
R06-B30-F-H-Z00 R06-B30-F-H-Z10 R06-B30-F-H-Z20 R06-B30-F-H-Z30  
R06-B30-F-H-Z40 R06-B30-F-H-Z40 R06-B30-F-F-Z00 R06-B30-F-F-Z10  
R06-B30-F-F-Z20 R06-B30-F-F-Z30 R06-B30-F-F-Z40 R06-B40-H-H-Z00  
R06-B40-H-H-Z10 R06-B40-H-H-Z20 R06-B40-H-H-Z30 R06-B40-H-H-Z40  
R06-B40-H-F-Z00 R06-B40-H-F-Z10 R06-B40-H-F-Z20 R06-B40-H-F-Z30  
R06-B40-H-F-Z40 R06-B40-F-H-Z00 R06-B40-F-H-Z10 R06-B40-F-H-Z20  
R06-B40-F-H-Z30 R06-B40-F-H-Z40 R06-B40-F-H-Z40 R06-B40-F-F-Z00  
R06-B40-F-F-Z10 R06-B40-F-F-Z20 R06-B40-F-F-Z30 R06-B40-F-F-Z40  
R06-B50-H-H-Z00 R06-B50-H-H-Z10 R06-B50-H-H-Z20 R06-B50-H-H-Z30  
R06-B50-H-H-Z40 R06-B50-H-F-Z00 R06-B50-H-F-Z10 R06-B50-H-F-Z20  
R06-B50-H-F-Z30 R06-B50-H-F-Z40 R06-B50-F-H-Z00 R06-B50-F-H-Z10  
R06-B50-F-H-Z20 R06-B50-F-H-Z30 R06-B50-F-H-Z40 R06-B50-F-H-Z40  
R06-B50-F-F-Z00 R06-B50-F-F-Z10 R06-B50-F-F-Z20 R06-B50-F-F-Z30  
R06-B50-F-F-Z40

R10-B10-H-H-Z00 R10-B10-H-H-Z10 R10-B10-H-H-Z20 R10-B10-H-H-Z30  
R10-B10-H-H-Z40 R10-B10-H-F-Z00 R10-B10-H-F-Z10 R10-B10-H-F-Z20  
R10-B10-H-F-Z30 R10-B10-H-F-Z40 R10-B10-F-H-Z00 R10-B10-F-H-Z10  
R10-B10-F-H-Z20 R10-B10-F-H-Z30 R10-B10-F-H-Z40 R10-B10-F-H-Z40  
R10-B10-F-F-Z00 R10-B10-F-F-Z10 R10-B10-F-F-Z20 R10-B10-F-F-Z30  
R10-B10-F-F-Z40 R10-B20-H-H-Z00 R10-B20-H-H-Z10 R10-B20-H-H-Z20  
R10-B20-H-H-Z30 R10-B20-H-H-Z40 R10-B20-H-F-Z00 R10-B20-H-F-Z10  
R10-B20-H-F-Z20 R10-B20-H-F-Z30 R10-B20-H-F-Z40 R10-B20-F-H-Z00  
R10-B20-F-H-Z10 R10-B20-F-H-Z20 R10-B20-F-H-Z30 R10-B20-F-H-Z40  
R10-B20-F-H-Z40 R10-B20-F-F-Z00 R10-B20-F-F-Z10 R10-B20-F-F-Z20  
R10-B20-F-F-Z30 R10-B20-F-F-Z40 R10-B30-H-H-Z00 R10-B30-H-H-Z10  
R10-B30-H-H-Z20 R10-B30-H-H-Z30 R10-B30-H-H-Z40 R10-B30-H-F-Z00  
R10-B30-H-F-Z10 R10-B30-H-F-Z20 R10-B30-H-F-Z30 R10-B30-H-F-Z40  
R10-B30-F-H-Z00 R10-B30-F-H-Z10 R10-B30-F-H-Z20 R10-B30-F-H-Z30  
R10-B30-F-H-Z40 R10-B30-F-H-Z40 R10-B30-F-F-Z00 R10-B30-F-F-Z10  
R10-B30-F-F-Z20 R10-B30-F-F-Z30 R10-B30-F-F-Z40 R10-B40-H-H-Z00  
R10-B40-H-H-Z10 R10-B40-H-H-Z20 R10-B40-H-H-Z30 R10-B40-H-H-Z40  
R10-B40-H-F-Z00 R10-B40-H-F-Z10 R10-B40-H-F-Z20 R10-B40-H-F-Z30  
R10-B40-H-F-Z40 R10-B40-F-H-Z00 R10-B40-F-H-Z10 R10-B40-F-H-Z20  
R10-B40-F-H-Z30 R10-B40-F-H-Z40 R10-B40-F-H-Z40 R10-B40-F-F-Z00  
R10-B40-F-F-Z10 R10-B40-F-F-Z20 R10-B40-F-F-Z30 R10-B40-F-F-Z40  
R10-B50-H-H-Z00 R10-B50-H-H-Z10 R10-B50-H-H-Z20 R10-B50-H-H-Z30  
R10-B50-H-H-Z40 R10-B50-H-F-Z00 R10-B50-H-F-Z10 R10-B50-H-F-Z20  
R10-B50-H-F-Z30 R10-B50-H-F-Z40 R10-B50-F-H-Z00 R10-B50-F-H-Z10  
R10-B50-F-H-Z20 R10-B50-F-H-Z30 R10-B50-F-H-Z40 R10-B50-F-H-Z40  
R10-B50-F-F-Z00 R10-B50-F-F-Z10 R10-B50-F-F-Z20 R10-B50-F-F-Z30  
R10-B50-F-F-Z40

R02-A10-B10-H-H-Z00 R02-A10-B10-H-H-Z10 R02-A10-B10-H-H-Z20

R02-A10-B10-H-H-Z30	R02-A10-B10-H-H-Z40	R02-A10-B10-H-F-Z00
R02-A10-B10-H-F-Z10	R02-A10-B10-H-F-Z20	R02-A10-B10-H-F-Z30
R02-A10-B10-H-F-Z40	R02-A10-B10-F-H-Z00	R02-A10-B10-F-H-Z10
R02-A10-B10-F-H-Z20	R02-A10-B10-F-H-Z30	R02-A10-B10-F-H-Z40
R02-A10-B10-F-F-Z00	R02-A10-B10-F-F-Z10	R02-A10-B10-F-F-Z20
R02-A10-B10-F-F-Z30	R02-A10-B10-F-F-Z40	R02-A10-B20-H-H-Z00
R02-A10-B20-H-H-Z10	R02-A10-B20-H-H-Z20	R02-A10-B20-H-H-Z30
R02-A10-B20-H-H-Z40	R02-A10-B20-H-F-Z00	R02-A10-B20-H-F-Z10
R02-A10-B20-H-F-Z20	R02-A10-B20-H-F-Z30	R02-A10-B20-H-F-Z40
R02-A10-B20-F-H-Z00	R02-A10-B20-F-H-Z10	R02-A10-B20-F-H-Z20
R02-A10-B20-F-H-Z30	R02-A10-B20-F-H-Z40	R02-A10-B20-F-F-Z00
R02-A10-B20-F-F-Z10	R02-A10-B20-F-F-Z20	R02-A10-B20-F-F-Z30
R02-A10-B20-F-F-Z40	R02-A10-B40-H-H-Z00	R02-A10-B40-H-H-Z10
R02-A10-B40-H-H-Z20	R02-A10-B40-H-H-Z30	R02-A10-B40-H-H-Z40
R02-A10-B40-H-F-Z00	R02-A10-B40-H-F-Z10	R02-A10-B40-H-F-Z20
R02-A10-B40-H-F-Z30	R02-A10-B40-H-F-Z40	R02-A10-B40-F-H-Z00
R02-A10-B40-F-H-Z10	R02-A10-B40-F-H-Z20	R02-A10-B40-F-H-Z30
R02-A10-B40-F-H-Z40	R02-A10-B40-F-F-Z00	R02-A10-B40-F-F-Z10
R02-A10-B40-F-F-Z20	R02-A10-B40-F-F-Z30	R02-A10-B40-F-F-Z40
R02-A10-B50-H-H-Z00	R02-A10-B50-H-H-Z10	R02-A10-B50-H-H-Z20
R02-A10-B50-H-H-Z30	R02-A10-B50-H-H-Z40	R02-A10-B50-H-F-Z00
R02-A10-B50-H-F-Z10	R02-A10-B50-H-F-Z20	R02-A10-B50-H-F-Z30
R02-A10-B50-H-F-Z40	R02-A10-B50-F-H-Z00	R02-A10-B50-F-H-Z10
R02-A10-B50-F-H-Z20	R02-A10-B50-F-H-Z30	R02-A10-B50-F-H-Z40
R02-A10-B50-F-F-Z00	R02-A10-B50-F-F-Z10	R02-A10-B50-F-F-Z20
R02-A10-B50-F-F-Z30	R02-A10-B50-F-F-Z40	
R02-A20-B10-H-H-Z00	R02-A20-B10-H-H-Z10	R02-A20-B10-H-H-Z20
R02-A20-B10-H-H-Z30	R02-A20-B10-H-H-Z40	R02-A20-B10-H-F-Z00

R02-A20-B10-H-F-Z10	R02-A20-B10-H-F-Z20	R02-A20-B10-H-F-Z30
R02-A20-B10-H-F-Z40	R02-A20-B10-F-H-Z00	R02-A20-B10-F-H-Z10
R02-A20-B10-F-H-Z20	R02-A20-B10-F-H-Z30	R02-A20-B10-F-H-Z40
R02-A20-B10-F-F-Z00	R02-A20-B10-F-F-Z10	R02-A20-B10-F-F-Z20
R02-A20-B10-F-F-Z30	R02-A20-B10-F-F-Z40	R02-A20-B20-H-H-Z00
R02-A20-B20-H-H-Z10	R02-A20-B20-H-H-Z20	R02-A20-B20-H-H-Z30
R02-A20-B20-H-H-Z40	R02-A20-B20-H-F-Z00	R02-A20-B20-H-F-Z10
R02-A20-B20-H-F-Z20	R02-A20-B20-H-F-Z30	R02-A20-B20-H-F-Z40
R02-A20-B20-F-H-Z00	R02-A20-B20-F-H-Z10	R02-A20-B20-F-H-Z20
R02-A20-B20-F-H-Z30	R02-A20-B20-F-H-Z40	R02-A20-B20-F-F-Z00
R02-A20-B20-F-F-Z10	R02-A20-B20-F-F-Z20	R02-A20-B20-F-F-Z30
R02-A20-B20-F-F-Z40	R02-A20-B40-H-H-Z00	R02-A20-B40-H-H-Z10
R02-A20-B40-H-H-Z20	R02-A20-B40-H-H-Z30	R02-A20-B40-H-H-Z40
R02-A20-B40-H-F-Z00	R02-A20-B40-H-F-Z10	R02-A20-B40-H-F-Z20
R02-A20-B40-H-F-Z30	R02-A20-B40-H-F-Z40	R02-A20-B40-F-H-Z00
R02-A20-B40-F-H-Z10	R02-A20-B40-F-H-Z20	R02-A20-B40-F-H-Z30
R02-A20-B40-F-H-Z40	R02-A20-B40-F-F-Z00	R02-A20-B40-F-F-Z10
R02-A20-B40-F-F-Z20	R02-A20-B40-F-F-Z30	R02-A20-B40-F-F-Z40
R02-A20-B50-H-H-Z00	R02-A20-B50-H-H-Z10	R02-A20-B50-H-H-Z20
R02-A20-B50-H-H-Z30	R02-A20-B50-H-H-Z40	R02-A20-B50-H-F-Z00
R02-A20-B50-H-F-Z10	R02-A20-B50-H-F-Z20	R02-A20-B50-H-F-Z30
R02-A20-B50-H-F-Z40	R02-A20-B50-F-H-Z00	R02-A20-B50-F-H-Z10
R02-A20-B50-F-H-Z20	R02-A20-B50-F-H-Z30	R02-A20-B50-F-H-Z40
R02-A20-B50-F-F-Z00	R02-A20-B50-F-F-Z10	R02-A20-B50-F-F-Z20
R02-A20-B50-F-F-Z30	R02-A20-B50-F-F-Z40	
R02-A30-B10-H-H-Z00	R02-A30-B10-H-H-Z10	R02-A30-B10-H-H-Z20
R02-A30-B10-H-H-Z30	R02-A30-B10-H-H-Z40	R02-A30-B10-H-F-Z00
R02-A30-B10-H-F-Z10	R02-A30-B10-H-F-Z20	R02-A30-B10-H-F-Z30

R02-A30-B10-H-F-Z40	R02-A30-B10-F-H-Z00	R02-A30-B10-F-H-Z10
R02-A30-B10-F-H-Z20	R02-A30-B10-F-H-Z30	R02-A30-B10-F-H-Z40
R02-A30-B10-F-F-Z00	R02-A30-B10-F-F-Z10	R02-A30-B10-F-F-Z20
R02-A30-B10-F-F-Z30	R02-A30-B10-F-F-Z40	R02-A30-B20-H-H-Z00
R02-A30-B20-H-H-Z10	R02-A30-B20-H-H-Z20	R02-A30-B20-H-H-Z30
R02-A30-B20-H-H-Z40	R02-A30-B20-H-F-Z00	R02-A30-B20-H-F-Z10
R02-A30-B20-H-F-Z20	R02-A30-B20-H-F-Z30	R02-A30-B20-H-F-Z40
R02-A30-B20-F-H-Z00	R02-A30-B20-F-H-Z10	R02-A30-B20-F-H-Z20
R02-A30-B20-F-H-Z30	R02-A30-B20-F-H-Z40	R02-A30-B20-F-F-Z00
R02-A30-B20-F-F-Z10	R02-A30-B20-F-F-Z20	R02-A30-B20-F-F-Z30
R02-A30-B20-F-F-Z40	R02-A30-B40-H-H-Z00	R02-A30-B40-H-H-Z10
R02-A30-B40-H-H-Z20	R02-A30-B40-H-H-Z30	R02-A30-B40-H-H-Z40
R02-A30-B40-H-F-Z00	R02-A30-B40-H-F-Z10	R02-A30-B40-H-F-Z20
R02-A30-B40-H-F-Z30	R02-A30-B40-H-F-Z40	R02-A30-B40-F-H-Z00
R02-A30-B40-F-H-Z10	R02-A30-B40-F-H-Z20	R02-A30-B40-F-H-Z30
R02-A30-B40-F-H-Z40	R02-A30-B40-F-F-Z00	R02-A30-B40-F-F-Z10
R02-A30-B40-F-F-Z20	R02-A30-B40-F-F-Z30	R02-A30-B40-F-F-Z40
R02-A30-B50-H-H-Z00	R02-A30-B50-H-H-Z10	R02-A30-B50-H-H-Z20
R02-A30-B50-H-H-Z30	R02-A30-B50-H-H-Z40	R02-A30-B50-H-F-Z00
R02-A30-B50-H-F-Z10	R02-A30-B50-H-F-Z20	R02-A30-B50-H-F-Z30
R02-A30-B50-H-F-Z40	R02-A30-B50-F-H-Z00	R02-A30-B50-F-H-Z10
R02-A30-B50-F-H-Z20	R02-A30-B50-F-H-Z30	R02-A30-B50-F-H-Z40
R02-A30-B50-F-F-Z00	R02-A30-B50-F-F-Z10	R02-A30-B50-F-F-Z20
R02-A30-B50-F-F-Z30	R02-A30-B50-F-F-Z40	

R02-A40-B10-H-H-Z00	R02-A40-B10-H-H-Z10	R02-A40-B10-H-H-Z20
R02-A40-B10-H-H-Z30	R02-A40-B10-H-H-Z40	R02-A40-B10-H-F-Z00
R02-A40-B10-H-F-Z10	R02-A40-B10-H-F-Z20	R02-A40-B10-H-F-Z30
R02-A40-B10-H-F-Z40	R02-A40-B10-F-H-Z00	R02-A40-B10-F-H-Z10

R02-A40-B10-F-H-Z20	R02-A40-B10-F-H-Z30	R02-A40-B10-F-H-Z40
R02-A40-B10-F-F-Z00	R02-A40-B10-F-F-Z10	R02-A40-B10-F-F-Z20
R02-A40-B10-F-F-Z30	R02-A40-B10-F-F-Z40	R02-A40-B20-H-H-Z00
R02-A40-B20-H-H-Z10	R02-A40-B20-H-H-Z20	R02-A40-B20-H-H-Z30
R02-A40-B20-H-H-Z40	R02-A40-B20-H-F-Z00	R02-A40-B20-H-F-Z10
R02-A40-B20-H-F-Z20	R02-A40-B20-H-F-Z30	R02-A40-B20-H-F-Z40
R02-A40-B20-F-H-Z00	R02-A40-B20-F-H-Z10	R02-A40-B20-F-H-Z20
R02-A40-B20-F-H-Z30	R02-A40-B20-F-H-Z40	R02-A40-B20-F-F-Z00
R02-A40-B20-F-F-Z10	R02-A40-B20-F-F-Z20	R02-A40-B20-F-F-Z30
R02-A40-B20-F-F-Z40	R02-A40-B40-H-H-Z00	R02-A40-B40-H-H-Z10
R02-A40-B40-H-H-Z20	R02-A40-B40-H-H-Z30	R02-A40-B40-H-H-Z40
R02-A40-B40-H-F-Z00	R02-A40-B40-H-F-Z10	R02-A40-B40-H-F-Z20
R02-A40-B40-H-F-Z30	R02-A40-B40-H-F-Z40	R02-A40-B40-F-H-Z00
R02-A40-B40-F-H-Z10	R02-A40-B40-F-H-Z20	R02-A40-B40-F-H-Z30
R02-A40-B40-F-H-Z40	R02-A40-B40-F-F-Z00	R02-A40-B40-F-F-Z10
R02-A40-B40-F-F-Z20	R02-A40-B40-F-F-Z30	R02-A40-B40-F-F-Z40
R02-A40-B50-H-H-Z00	R02-A40-B50-H-H-Z10	R02-A40-B50-H-H-Z20
R02-A40-B50-H-H-Z30	R02-A40-B50-H-H-Z40	R02-A40-B50-H-F-Z00
R02-A40-B50-H-F-Z10	R02-A40-B50-H-F-Z20	R02-A40-B50-H-F-Z30
R02-A40-B50-H-F-Z40	R02-A40-B50-F-H-Z00	R02-A40-B50-F-H-Z10
R02-A40-B50-F-H-Z20	R02-A40-B50-F-H-Z30	R02-A40-B50-F-H-Z40
R02-A40-B50-F-F-Z00	R02-A40-B50-F-F-Z10	R02-A40-B50-F-F-Z20
R02-A40-B50-F-F-Z30	R02-A40-B50-F-F-Z40	

R03-A10-B10-H-H-Z00	R03-A10-B10-H-H-Z10	R03-A10-B10-H-H-Z20
R03-A10-B10-H-H-Z30	R03-A10-B10-H-H-Z40	R03-A10-B10-H-F-Z00
R03-A10-B10-H-F-Z10	R03-A10-B10-H-F-Z20	R03-A10-B10-H-F-Z30
R03-A10-B10-H-F-Z40	R03-A10-B10-F-H-Z00	R03-A10-B10-F-H-Z10
R03-A10-B10-F-H-Z20	R03-A10-B10-F-H-Z30	R03-A10-B10-F-H-Z40

R03-A10-B10-F-F-Z00	R03-A10-B10-F-F-Z10	R03-A10-B10-F-F-Z20
R03-A10-B10-F-F-Z30	R03-A10-B10-F-F-Z40	R03-A10-B20-H-H-Z00
R03-A10-B20-H-H-Z10	R03-A10-B20-H-H-Z20	R03-A10-B20-H-H-Z30
R03-A10-B20-H-H-Z40	R03-A10-B20-H-F-Z00	R03-A10-B20-H-F-Z10
R03-A10-B20-H-F-Z20	R03-A10-B20-H-F-Z30	R03-A10-B20-H-F-Z40
R03-A10-B20-F-H-Z00	R03-A10-B20-F-H-Z10	R03-A10-B20-F-H-Z20
R03-A10-B20-F-H-Z30	R03-A10-B20-F-H-Z40	R03-A10-B20-F-F-Z00
R03-A10-B20-F-F-Z10	R03-A10-B20-F-F-Z20	R03-A10-B20-F-F-Z30
R03-A10-B20-F-F-Z40	R03-A10-B40-H-H-Z00	R03-A10-B40-H-H-Z10
R03-A10-B40-H-H-Z20	R03-A10-B40-H-H-Z30	R03-A10-B40-H-H-Z40
R03-A10-B40-H-F-Z00	R03-A10-B40-H-F-Z10	R03-A10-B40-H-F-Z20
R03-A10-B40-H-F-Z30	R03-A10-B40-H-F-Z40	R03-A10-B40-F-H-Z00
R03-A10-B40-F-H-Z10	R03-A10-B40-F-H-Z20	R03-A10-B40-F-H-Z30
R03-A10-B40-F-H-Z40	R03-A10-B40-F-F-Z00	R03-A10-B40-F-F-Z10
R03-A10-B40-F-F-Z20	R03-A10-B40-F-F-Z30	R03-A10-B40-F-F-Z40
R03-A10-B50-H-H-Z00	R03-A10-B50-H-H-Z10	R03-A10-B50-H-H-Z20
R03-A10-B50-H-H-Z30	R03-A10-B50-H-H-Z40	R03-A10-B50-H-F-Z00
R03-A10-B50-H-F-Z10	R03-A10-B50-H-F-Z20	R03-A10-B50-H-F-Z30
R03-A10-B50-H-F-Z40	R03-A10-B50-F-H-Z00	R03-A10-B50-F-H-Z10
R03-A10-B50-F-H-Z20	R03-A10-B50-F-H-Z30	R03-A10-B50-F-H-Z40
R03-A10-B50-F-F-Z00	R03-A10-B50-F-F-Z10	R03-A10-B50-F-F-Z20
R03-A10-B50-F-F-Z30	R03-A10-B50-F-F-Z40	
R03-A20-B10-H-H-Z00	R03-A20-B10-H-H-Z10	R03-A20-B10-H-H-Z20
R03-A20-B10-H-H-Z30	R03-A20-B10-H-H-Z40	R03-A20-B10-H-F-Z00
R03-A20-B10-H-F-Z10	R03-A20-B10-H-F-Z20	R03-A20-B10-H-F-Z30
R03-A20-B10-H-F-Z40	R03-A20-B10-F-H-Z00	R03-A20-B10-F-H-Z10
R03-A20-B10-F-H-Z20	R03-A20-B10-F-H-Z30	R03-A20-B10-F-H-Z40
R03-A20-B10-F-F-Z00	R03-A20-B10-F-F-Z10	R03-A20-B10-F-F-Z20

R03-A20-B10-F-F-Z30	R03-A20-B10-F-F-Z40	R03-A20-B20-H-H-Z00
R03-A20-B20-H-H-Z10	R03-A20-B20-H-H-Z20	R03-A20-B20-H-H-Z30
R03-A20-B20-H-H-Z40	R03-A20-B20-H-F-Z00	R03-A20-B20-H-F-Z10
R03-A20-B20-H-F-Z20	R03-A20-B20-H-F-Z30	R03-A20-B20-H-F-Z40
R03-A20-B20-F-H-Z00	R03-A20-B20-F-H-Z10	R03-A20-B20-F-H-Z20
R03-A20-B20-F-H-Z30	R03-A20-B20-F-H-Z40	R03-A20-B20-F-F-Z00
R03-A20-B20-F-F-Z10	R03-A20-B20-F-F-Z20	R03-A20-B20-F-F-Z30
R03-A20-B20-F-F-Z40	R03-A20-B40-H-H-Z00	R03-A20-B40-H-H-Z10
R03-A20-B40-H-H-Z20	R03-A20-B40-H-H-Z30	R03-A20-B40-H-H-Z40
R03-A20-B40-H-F-Z00	R03-A20-B40-H-F-Z10	R03-A20-B40-H-F-Z20
R03-A20-B40-H-F-Z30	R03-A20-B40-H-F-Z40	R03-A20-B40-F-H-Z00
R03-A20-B40-F-H-Z10	R03-A20-B40-F-H-Z20	R03-A20-B40-F-H-Z30
R03-A20-B40-F-H-Z40	R03-A20-B40-F-F-Z00	R03-A20-B40-F-F-Z10
R03-A20-B40-F-F-Z20	R03-A20-B40-F-F-Z30	R03-A20-B40-F-F-Z40
R03-A20-B50-H-H-Z00	R03-A20-B50-H-H-Z10	R03-A20-B50-H-H-Z20
R03-A20-B50-H-H-Z30	R03-A20-B50-H-H-Z40	R03-A20-B50-H-F-Z00
R03-A20-B50-H-F-Z10	R03-A20-B50-H-F-Z20	R03-A20-B50-H-F-Z30
R03-A20-B50-H-F-Z40	R03-A20-B50-F-H-Z00	R03-A20-B50-F-H-Z10
R03-A20-B50-F-H-Z20	R03-A20-B50-F-H-Z30	R03-A20-B50-F-H-Z40
R03-A20-B50-F-F-Z00	R03-A20-B50-F-F-Z10	R03-A20-B50-F-F-Z20
R03-A20-B50-F-F-Z30	R03-A20-B50-F-F-Z40	

R03-A30-B10-H-H-Z00	R03-A30-B10-H-H-Z10	R03-A30-B10-H-H-Z20
R03-A30-B10-H-H-Z30	R03-A30-B10-H-H-Z40	R03-A30-B10-H-F-Z00
R03-A30-B10-H-F-Z10	R03-A30-B10-H-F-Z20	R03-A30-B10-H-F-Z30
R03-A30-B10-H-F-Z40	R03-A30-B10-F-H-Z00	R03-A30-B10-F-H-Z10
R03-A30-B10-F-H-Z20	R03-A30-B10-F-H-Z30	R03-A30-B10-F-H-Z40
R03-A30-B10-F-F-Z00	R03-A30-B10-F-F-Z10	R03-A30-B10-F-F-Z20
R03-A30-B10-F-F-Z30	R03-A30-B10-F-F-Z40	R03-A30-B20-H-H-Z00



R03-A30-B20-H-H-Z10	R03-A30-B20-H-H-Z20	R03-A30-B20-H-H-Z30
R03-A30-B20-H-H-Z40	R03-A30-B20-H-F-Z00	R03-A30-B20-H-F-Z10
R03-A30-B20-H-F-Z20	R03-A30-B20-H-F-Z30	R03-A30-B20-H-F-Z40
R03-A30-B20-F-H-Z00	R03-A30-B20-F-H-Z10	R03-A30-B20-F-H-Z20
R03-A30-B20-F-H-Z30	R03-A30-B20-F-H-Z40	R03-A30-B20-F-F-Z00
R03-A30-B20-F-F-Z10	R03-A30-B20-F-F-Z20	R03-A30-B20-F-F-Z30
R03-A30-B20-F-F-Z40	R03-A30-B40-H-H-Z00	R03-A30-B40-H-H-Z10
R03-A30-B40-H-H-Z20	R03-A30-B40-H-H-Z30	R03-A30-B40-H-H-Z40
R03-A30-B40-H-F-Z00	R03-A30-B40-H-F-Z10	R03-A30-B40-H-F-Z20
R03-A30-B40-H-F-Z30	R03-A30-B40-H-F-Z40	R03-A30-B40-F-H-Z00
R03-A30-B40-F-H-Z10	R03-A30-B40-F-H-Z20	R03-A30-B40-F-H-Z30
R03-A30-B40-F-H-Z40	R03-A30-B40-F-F-Z00	R03-A30-B40-F-F-Z10
R03-A30-B40-F-F-Z20	R03-A30-B40-F-F-Z30	R03-A30-B40-F-F-Z40
R03-A30-B50-H-H-Z00	R03-A30-B50-H-H-Z10	R03-A30-B50-H-H-Z20
R03-A30-B50-H-H-Z30	R03-A30-B50-H-H-Z40	R03-A30-B50-H-F-Z00
R03-A30-B50-H-F-Z10	R03-A30-B50-H-F-Z20	R03-A30-B50-H-F-Z30
R03-A30-B50-H-F-Z40	R03-A30-B50-F-H-Z00	R03-A30-B50-F-H-Z10
R03-A30-B50-F-H-Z20	R03-A30-B50-F-H-Z30	R03-A30-B50-F-H-Z40
R03-A30-B50-F-F-Z00	R03-A30-B50-F-F-Z10	R03-A30-B50-F-F-Z20
R03-A30-B50-F-F-Z30	R03-A30-B50-F-F-Z40	
R03-A40-B10-H-H-Z00	R03-A40-B10-H-H-Z10	R03-A40-B10-H-H-Z20
R03-A40-B10-H-H-Z30	R03-A40-B10-H-H-Z40	R03-A40-B10-H-F-Z00
R03-A40-B10-H-F-Z10	R03-A40-B10-H-F-Z20	R03-A40-B10-H-F-Z30
R03-A40-B10-H-F-Z40	R03-A40-B10-F-H-Z00	R03-A40-B10-F-H-Z10
R03-A40-B10-F-H-Z20	R03-A40-B10-F-H-Z30	R03-A40-B10-F-H-Z40
R03-A40-B10-F-F-Z00	R03-A40-B10-F-F-Z10	R03-A40-B10-F-F-Z20
R03-A40-B10-F-F-Z30	R03-A40-B10-F-F-Z40	R03-A40-B20-H-H-Z00
R03-A40-B20-H-H-Z10	R03-A40-B20-H-H-Z20	R03-A40-B20-H-H-Z30

R03-A40-B20-H-H-Z40	R03-A40-B20-H-F-Z00	R03-A40-B20-H-F-Z10
R03-A40-B20-H-F-Z20	R03-A40-B20-H-F-Z30	R03-A40-B20-H-F-Z40
R03-A40-B20-F-H-Z00	R03-A40-B20-F-H-Z10	R03-A40-B20-F-H-Z20
R03-A40-B20-F-H-Z30	R03-A40-B20-F-H-Z40	R03-A40-B20-F-F-Z00
R03-A40-B20-F-F-Z10	R03-A40-B20-F-F-Z20	R03-A40-B20-F-F-Z30
R03-A40-B20-F-F-Z40	R03-A40-B40-H-H-Z00	R03-A40-B40-H-H-Z10
R03-A40-B40-H-H-Z20	R03-A40-B40-H-H-Z30	R03-A40-B40-H-H-Z40
R03-A40-B40-H-F-Z00	R03-A40-B40-H-F-Z10	R03-A40-B40-H-F-Z20
R03-A40-B40-H-F-Z30	R03-A40-B40-H-F-Z40	R03-A40-B40-F-H-Z00
R03-A40-B40-F-H-Z10	R03-A40-B40-F-H-Z20	R03-A40-B40-F-H-Z30
R03-A40-B40-F-H-Z40	R03-A40-B40-F-F-Z00	R03-A40-B40-F-F-Z10
R03-A40-B40-F-F-Z20	R03-A40-B40-F-F-Z30	R03-A40-B40-F-F-Z40
R03-A40-B50-H-H-Z00	R03-A40-B50-H-H-Z10	R03-A40-B50-H-H-Z20
R03-A40-B50-H-H-Z30	R03-A40-B50-H-H-Z40	R03-A40-B50-H-F-Z00
R03-A40-B50-H-F-Z10	R03-A40-B50-H-F-Z20	R03-A40-B50-H-F-Z30
R03-A40-B50-H-F-Z40	R03-A40-B50-F-H-Z00	R03-A40-B50-F-H-Z10
R03-A40-B50-F-H-Z20	R03-A40-B50-F-H-Z30	R03-A40-B50-F-H-Z40
R03-A40-B50-F-F-Z00	R03-A40-B50-F-F-Z10	R03-A40-B50-F-F-Z20
R03-A40-B50-F-F-Z30	R03-A40-B50-F-F-Z40	
R04-A10-B10-H-H-Z00	R04-A10-B10-H-H-Z10	R04-A10-B10-H-H-Z20
R04-A10-B10-H-H-Z30	R04-A10-B10-H-H-Z40	R04-A10-B10-H-F-Z00
R04-A10-B10-H-F-Z10	R04-A10-B10-H-F-Z20	R04-A10-B10-H-F-Z30
R04-A10-B10-H-F-Z40	R04-A10-B10-F-H-Z00	R04-A10-B10-F-H-Z10
R04-A10-B10-F-H-Z20	R04-A10-B10-F-H-Z30	R04-A10-B10-F-H-Z40
R04-A10-B10-F-F-Z00	R04-A10-B10-F-F-Z10	R04-A10-B10-F-F-Z20
R04-A10-B10-F-F-Z30	R04-A10-B10-F-F-Z40	R04-A10-B20-H-H-Z00
R04-A10-B20-H-H-Z10	R04-A10-B20-H-H-Z20	R04-A10-B20-H-H-Z30
R04-A10-B20-H-H-Z40	R04-A10-B20-H-F-Z00	R04-A10-B20-H-F-Z10

R04-A10-B20-H-F-Z20	R04-A10-B20-H-F-Z30	R04-A10-B20-H-F-Z40
R04-A10-B20-F-H-Z00	R04-A10-B20-F-H-Z10	R04-A10-B20-F-H-Z20
R04-A10-B20-F-H-Z30	R04-A10-B20-F-H-Z40	R04-A10-B20-F-F-Z00
R04-A10-B20-F-F-Z10	R04-A10-B20-F-F-Z20	R04-A10-B20-F-F-Z30
R04-A10-B20-F-F-Z40	R04-A10-B40-H-H-Z00	R04-A10-B40-H-H-Z10
R04-A10-B40-H-H-Z20	R04-A10-B40-H-H-Z30	R04-A10-B40-H-H-Z40
R04-A10-B40-H-F-Z00	R04-A10-B40-H-F-Z10	R04-A10-B40-H-F-Z20
R04-A10-B40-H-F-Z30	R04-A10-B40-H-F-Z40	R04-A10-B40-F-H-Z00
R04-A10-B40-F-H-Z10	R04-A10-B40-F-H-Z20	R04-A10-B40-F-H-Z30
R04-A10-B40-F-H-Z40	R04-A10-B40-F-F-Z00	R04-A10-B40-F-F-Z10
R04-A10-B40-F-F-Z20	R04-A10-B40-F-F-Z30	R04-A10-B40-F-F-Z40
R04-A10-B50-H-H-Z00	R04-A10-B50-H-H-Z10	R04-A10-B50-H-H-Z20
R04-A10-B50-H-H-Z30	R04-A10-B50-H-H-Z40	R04-A10-B50-H-F-Z00
R04-A10-B50-H-F-Z10	R04-A10-B50-H-F-Z20	R04-A10-B50-H-F-Z30
R04-A10-B50-H-F-Z40	R04-A10-B50-F-H-Z00	R04-A10-B50-F-H-Z10
R04-A10-B50-F-H-Z20	R04-A10-B50-F-H-Z30	R04-A10-B50-F-H-Z40
R04-A10-B50-F-F-Z00	R04-A10-B50-F-F-Z10	R04-A10-B50-F-F-Z20
R04-A10-B50-F-F-Z30	R04-A10-B50-F-F-Z40	

R04-A20-B10-H-H-Z00	R04-A20-B10-H-H-Z10	R04-A20-B10-H-H-Z20
R04-A20-B10-H-H-Z30	R04-A20-B10-H-H-Z40	R04-A20-B10-H-F-Z00
R04-A20-B10-H-F-Z10	R04-A20-B10-H-F-Z20	R04-A20-B10-H-F-Z30
R04-A20-B10-H-F-Z40	R04-A20-B10-F-H-Z00	R04-A20-B10-F-H-Z10
R04-A20-B10-F-H-Z20	R04-A20-B10-F-H-Z30	R04-A20-B10-F-H-Z40
R04-A20-B10-F-F-Z00	R04-A20-B10-F-F-Z10	R04-A20-B10-F-F-Z20
R04-A20-B10-F-F-Z30	R04-A20-B10-F-F-Z40	R04-A20-B20-H-H-Z00
R04-A20-B20-H-H-Z10	R04-A20-B20-H-H-Z20	R04-A20-B20-H-H-Z30
R04-A20-B20-H-H-Z40	R04-A20-B20-H-F-Z00	R04-A20-B20-H-F-Z10
R04-A20-B20-H-F-Z20	R04-A20-B20-H-F-Z30	R04-A20-B20-H-F-Z40

R04-A20-B20-F-H-Z00	R04-A20-B20-F-H-Z10	R04-A20-B20-F-H-Z20
R04-A20-B20-F-H-Z30	R04-A20-B20-F-H-Z40	R04-A20-B20-F-F-Z00
R04-A20-B20-F-F-Z10	R04-A20-B20-F-F-Z20	R04-A20-B20-F-F-Z30
R04-A20-B20-F-F-Z40	R04-A20-B40-H-H-Z00	R04-A20-B40-H-H-Z10
R04-A20-B40-H-H-Z20	R04-A20-B40-H-H-Z30	R04-A20-B40-H-H-Z40
R04-A20-B40-H-F-Z00	R04-A20-B40-H-F-Z10	R04-A20-B40-H-F-Z20
R04-A20-B40-H-F-Z30	R04-A20-B40-H-F-Z40	R04-A20-B40-F-H-Z00
R04-A20-B40-F-H-Z10	R04-A20-B40-F-H-Z20	R04-A20-B40-F-H-Z30
R04-A20-B40-F-H-Z40	R04-A20-B40-F-F-Z00	R04-A20-B40-F-F-Z10
R04-A20-B40-F-F-Z20	R04-A20-B40-F-F-Z30	R04-A20-B40-F-F-Z40
R04-A20-B50-H-H-Z00	R04-A20-B50-H-H-Z10	R04-A20-B50-H-H-Z20
R04-A20-B50-H-H-Z30	R04-A20-B50-H-H-Z40	R04-A20-B50-H-F-Z00
R04-A20-B50-H-F-Z10	R04-A20-B50-H-F-Z20	R04-A20-B50-H-F-Z30
R04-A20-B50-H-F-Z40	R04-A20-B50-F-H-Z00	R04-A20-B50-F-H-Z10
R04-A20-B50-F-H-Z20	R04-A20-B50-F-H-Z30	R04-A20-B50-F-H-Z40
R04-A20-B50-F-F-Z00	R04-A20-B50-F-F-Z10	R04-A20-B50-F-F-Z20
R04-A20-B50-F-F-Z30	R04-A20-B50-F-F-Z40	
R04-A30-B10-H-H-Z00	R04-A30-B10-H-H-Z10	R04-A30-B10-H-H-Z20
R04-A30-B10-H-H-Z30	R04-A30-B10-H-H-Z40	R04-A30-B10-H-F-Z00
R04-A30-B10-H-F-Z10	R04-A30-B10-H-F-Z20	R04-A30-B10-H-F-Z30
R04-A30-B10-H-F-Z40	R04-A30-B10-F-H-Z00	R04-A30-B10-F-H-Z10
R04-A30-B10-F-H-Z20	R04-A30-B10-F-H-Z30	R04-A30-B10-F-H-Z40
R04-A30-B10-F-F-Z00	R04-A30-B10-F-F-Z10	R04-A30-B10-F-F-Z20
R04-A30-B10-F-F-Z30	R04-A30-B10-F-F-Z40	R04-A30-B20-H-H-Z00
R04-A30-B20-H-H-Z10	R04-A30-B20-H-H-Z20	R04-A30-B20-H-H-Z30
R04-A30-B20-H-H-Z40	R04-A30-B20-H-F-Z00	R04-A30-B20-H-F-Z10
R04-A30-B20-H-F-Z20	R04-A30-B20-H-F-Z30	R04-A30-B20-H-F-Z40
R04-A30-B20-F-H-Z00	R04-A30-B20-F-H-Z10	R04-A30-B20-F-H-Z20

R04-A30-B20-F-H-Z30	R04-A30-B20-F-H-Z40	R04-A30-B20-F-F-Z00
R04-A30-B20-F-F-Z10	R04-A30-B20-F-F-Z20	R04-A30-B20-F-F-Z30
R04-A30-B20-F-F-Z40	R04-A30-B40-H-H-Z00	R04-A30-B40-H-H-Z10
R04-A30-B40-H-H-Z20	R04-A30-B40-H-H-Z30	R04-A30-B40-H-H-Z40
R04-A30-B40-H-F-Z00	R04-A30-B40-H-F-Z10	R04-A30-B40-H-F-Z20
R04-A30-B40-H-F-Z30	R04-A30-B40-H-F-Z40	R04-A30-B40-F-H-Z00
R04-A30-B40-F-H-Z10	R04-A30-B40-F-H-Z20	R04-A30-B40-F-H-Z30
R04-A30-B40-F-H-Z40	R04-A30-B40-F-F-Z00	R04-A30-B40-F-F-Z10
R04-A30-B40-F-F-Z20	R04-A30-B40-F-F-Z30	R04-A30-B40-F-F-Z40
R04-A30-B50-H-H-Z00	R04-A30-B50-H-H-Z10	R04-A30-B50-H-H-Z20
R04-A30-B50-H-H-Z30	R04-A30-B50-H-H-Z40	R04-A30-B50-H-F-Z00
R04-A30-B50-H-F-Z10	R04-A30-B50-H-F-Z20	R04-A30-B50-H-F-Z30
R04-A30-B50-H-F-Z40	R04-A30-B50-F-H-Z00	R04-A30-B50-F-H-Z10
R04-A30-B50-F-H-Z20	R04-A30-B50-F-H-Z30	R04-A30-B50-F-H-Z40
R04-A30-B50-F-F-Z00	R04-A30-B50-F-F-Z10	R04-A30-B50-F-F-Z20
R04-A30-B50-F-F-Z30	R04-A30-B50-F-F-Z40	

R04-A40-B10-H-H-Z00	R04-A40-B10-H-H-Z10	R04-A40-B10-H-H-Z20
R04-A40-B10-H-H-Z30	R04-A40-B10-H-H-Z40	R04-A40-B10-H-F-Z00
R04-A40-B10-H-F-Z10	R04-A40-B10-H-F-Z20	R04-A40-B10-H-F-Z30
R04-A40-B10-H-F-Z40	R04-A40-B10-F-H-Z00	R04-A40-B10-F-H-Z10
R04-A40-B10-F-H-Z20	R04-A40-B10-F-H-Z30	R04-A40-B10-F-H-Z40
R04-A40-B10-F-F-Z00	R04-A40-B10-F-F-Z10	R04-A40-B10-F-F-Z20
R04-A40-B10-F-F-Z30	R04-A40-B10-F-F-Z40	R04-A40-B20-H-H-Z00
R04-A40-B20-H-H-Z10	R04-A40-B20-H-H-Z20	R04-A40-B20-H-H-Z30
R04-A40-B20-H-H-Z40	R04-A40-B20-H-F-Z00	R04-A40-B20-H-F-Z10
R04-A40-B20-H-F-Z20	R04-A40-B20-H-F-Z30	R04-A40-B20-H-F-Z40
R04-A40-B20-F-H-Z00	R04-A40-B20-F-H-Z10	R04-A40-B20-F-H-Z20
R04-A40-B20-F-H-Z30	R04-A40-B20-F-H-Z40	R04-A40-B20-F-F-Z00

R04-A40-B20-F-F-Z10	R04-A40-B20-F-F-Z20	R04-A40-B20-F-F-Z30
R04-A40-B20-F-F-Z40	R04-A40-B40-H-H-Z00	R04-A40-B40-H-H-Z10
R04-A40-B40-H-H-Z20	R04-A40-B40-H-H-Z30	R04-A40-B40-H-H-Z40
R04-A40-B40-H-F-Z00	R04-A40-B40-H-F-Z10	R04-A40-B40-H-F-Z20
R04-A40-B40-H-F-Z30	R04-A40-B40-H-F-Z40	R04-A40-B40-F-H-Z00
R04-A40-B40-F-H-Z10	R04-A40-B40-F-H-Z20	R04-A40-B40-F-H-Z30
R04-A40-B40-F-H-Z40	R04-A40-B40-F-F-Z00	R04-A40-B40-F-F-Z10
R04-A40-B40-F-F-Z20	R04-A40-B40-F-F-Z30	R04-A40-B40-F-F-Z40
R04-A40-B50-H-H-Z00	R04-A40-B50-H-H-Z10	R04-A40-B50-H-H-Z20
R04-A40-B50-H-H-Z30	R04-A40-B50-H-H-Z40	R04-A40-B50-H-F-Z00
R04-A40-B50-H-F-Z10	R04-A40-B50-H-F-Z20	R04-A40-B50-H-F-Z30
R04-A40-B50-H-F-Z40	R04-A40-B50-F-H-Z00	R04-A40-B50-F-H-Z10
R04-A40-B50-F-H-Z20	R04-A40-B50-F-H-Z30	R04-A40-B50-F-H-Z40
R04-A40-B50-F-F-Z00	R04-A40-B50-F-F-Z10	R04-A40-B50-F-F-Z20
R04-A40-B50-F-F-Z30	R04-A40-B50-F-F-Z40	

R10-A20-B10-H-H-Z00	R10-A20-B10-H-H-Z10	R10-A20-B10-H-H-Z20
R10-A20-B10-H-H-Z30	R10-A20-B10-H-H-Z40	R10-A20-B10-H-F-Z00
R10-A20-B10-H-F-Z10	R10-A20-B10-H-F-Z20	R10-A20-B10-H-F-Z30
R10-A20-B10-H-F-Z40	R10-A20-B10-F-H-Z00	R10-A20-B10-F-H-Z10
R10-A20-B10-F-H-Z20	R10-A20-B10-F-H-Z30	R10-A20-B10-F-H-Z40
R10-A20-B10-F-F-Z00	R10-A20-B10-F-F-Z10	R10-A20-B10-F-F-Z20
R10-A20-B10-F-F-Z30	R10-A20-B10-F-F-Z40	R10-A20-B20-H-H-Z00
R10-A20-B20-H-H-Z10	R10-A20-B20-H-H-Z20	R10-A20-B20-H-H-Z30
R10-A20-B20-H-H-Z40	R10-A20-B20-H-F-Z00	R10-A20-B20-H-F-Z10
R10-A20-B20-H-F-Z20	R10-A20-B20-H-F-Z30	R10-A20-B20-H-F-Z40
R10-A20-B20-F-H-Z00	R10-A20-B20-F-H-Z10	R10-A20-B20-F-H-Z20
R10-A20-B20-F-H-Z30	R10-A20-B20-F-H-Z40	R10-A20-B20-F-F-Z00
R10-A20-B20-F-F-Z10	R10-A20-B20-F-F-Z20	R10-A20-B20-F-F-Z30

R10-A20-B20-F-F-Z40	R10-A20-B40-H-H-Z00	R10-A20-B40-H-H-Z10
R10-A20-B40-H-H-Z20	R10-A20-B40-H-H-Z30	R10-A20-B40-H-H-Z40
R10-A20-B40-H-F-Z00	R10-A20-B40-H-F-Z10	R10-A20-B40-H-F-Z20
R10-A20-B40-H-F-Z30	R10-A20-B40-H-F-Z40	R10-A20-B40-F-H-Z00
R10-A20-B40-F-H-Z10	R10-A20-B40-F-H-Z20	R10-A20-B40-F-H-Z30
R10-A20-B40-F-H-Z40	R10-A20-B40-F-F-Z00	R10-A20-B40-F-F-Z10
R10-A20-B40-F-F-Z20	R10-A20-B40-F-F-Z30	R10-A20-B40-F-F-Z40
R10-A20-B50-H-H-Z00	R10-A20-B50-H-H-Z10	R10-A20-B50-H-H-Z20
R10-A20-B50-H-H-Z30	R10-A20-B50-H-H-Z40	R10-A20-B50-H-F-Z00
R10-A20-B50-H-F-Z10	R10-A20-B50-H-F-Z20	R10-A20-B50-H-F-Z30
R10-A20-B50-H-F-Z40	R10-A20-B50-F-H-Z00	R10-A20-B50-F-H-Z10
R10-A20-B50-F-H-Z20	R10-A20-B50-F-H-Z30	R10-A20-B50-F-H-Z40
R10-A20-B50-F-F-Z00	R10-A20-B50-F-F-Z10	R10-A20-B50-F-F-Z20
R10-A20-B50-F-F-Z30	R10-A20-B50-F-F-Z40	

R10-A30-B10-H-H-Z00	R10-A30-B10-H-H-Z10	R10-A30-B10-H-H-Z20
R10-A30-B10-H-H-Z30	R10-A30-B10-H-H-Z40	R10-A30-B10-H-F-Z00
R10-A30-B10-H-F-Z10	R10-A30-B10-H-F-Z20	R10-A30-B10-H-F-Z30
R10-A30-B10-H-F-Z40	R10-A30-B10-F-H-Z00	R10-A30-B10-F-H-Z10
R10-A30-B10-F-H-Z20	R10-A30-B10-F-H-Z30	R10-A30-B10-F-H-Z40
R10-A30-B10-F-F-Z00	R10-A30-B10-F-F-Z10	R10-A30-B10-F-F-Z20
R10-A30-B10-F-F-Z30	R10-A30-B10-F-F-Z40	R10-A30-B20-H-H-Z00
R10-A30-B20-H-H-Z10	R10-A30-B20-H-H-Z20	R10-A30-B20-H-H-Z30
R10-A30-B20-H-H-Z40	R10-A30-B20-H-F-Z00	R10-A30-B20-H-F-Z10
R10-A30-B20-H-F-Z20	R10-A30-B20-H-F-Z30	R10-A30-B20-H-F-Z40
R10-A30-B20-F-H-Z00	R10-A30-B20-F-H-Z10	R10-A30-B20-F-H-Z20
R10-A30-B20-F-H-Z30	R10-A30-B20-F-H-Z40	R10-A30-B20-F-F-Z00
R10-A30-B20-F-F-Z10	R10-A30-B20-F-F-Z20	R10-A30-B20-F-F-Z30
R10-A30-B20-F-F-Z40	R10-A30-B40-H-H-Z00	R10-A30-B40-H-H-Z10

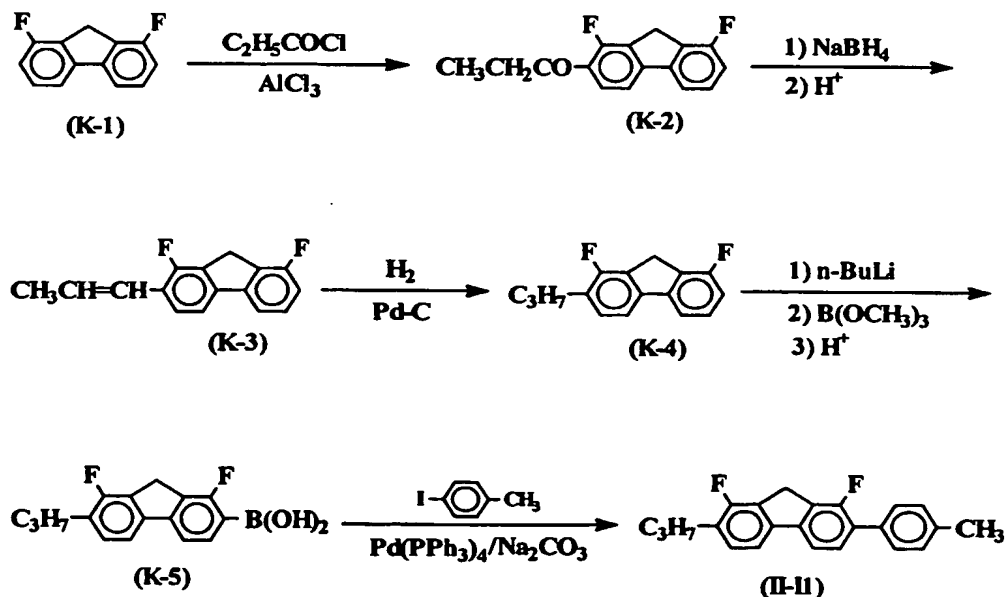
R10-A30-B40-H-H-Z20	R10-A30-B40-H-H-Z30	R10-A30-B40-H-H-Z40
R10-A30-B40-H-F-Z00	R10-A30-B40-H-F-Z10	R10-A30-B40-H-F-Z20
R10-A30-B40-H-F-Z30	R10-A30-B40-H-F-Z40	R10-A30-B40-F-H-Z00
R10-A30-B40-F-H-Z10	R10-A30-B40-F-H-Z20	R10-A30-B40-F-H-Z30
R10-A30-B40-F-H-Z40	R10-A30-B40-F-F-Z00	R10-A30-B40-F-F-Z10
R10-A30-B40-F-F-Z20	R10-A30-B40-F-F-Z30	R10-A30-B40-F-F-Z40
R10-A30-B50-H-H-Z00	R10-A30-B50-H-H-Z10	R10-A30-B50-H-H-Z20
R10-A30-B50-H-H-Z30	R10-A30-B50-H-H-Z40	R10-A30-B50-H-F-Z00
R10-A30-B50-H-F-Z10	R10-A30-B50-H-F-Z20	R10-A30-B50-H-F-Z30
R10-A30-B50-H-F-Z40	R10-A30-B50-F-H-Z00	R10-A30-B50-F-H-Z10
R10-A30-B50-F-H-Z20	R10-A30-B50-F-H-Z30	R10-A30-B50-F-H-Z40
R10-A30-B50-F-F-Z00	R10-A30-B50-F-F-Z10	R10-A30-B50-F-F-Z20
R10-A30-B50-F-F-Z30	R10-A30-B50-F-F-Z40	

R10-A40-B10-H-H-Z00	R10-A40-B10-H-H-Z10	R10-A40-B10-H-H-Z20
R10-A40-B10-H-H-Z30	R10-A40-B10-H-H-Z40	R10-A40-B10-H-F-Z00
R10-A40-B10-H-F-Z10	R10-A40-B10-H-F-Z20	R10-A40-B10-H-F-Z30
R10-A40-B10-H-F-Z40	R10-A40-B10-F-H-Z00	R10-A40-B10-F-H-Z10
R10-A40-B10-F-H-Z20	R10-A40-B10-F-H-Z30	R10-A40-B10-F-H-Z40
R10-A40-B10-F-F-Z00	R10-A40-B10-F-F-Z10	R10-A40-B10-F-F-Z20
R10-A40-B10-F-F-Z30	R10-A40-B10-F-F-Z40	R10-A40-B20-H-H-Z00
R10-A40-B20-H-H-Z10	R10-A40-B20-H-H-Z20	R10-A40-B20-H-H-Z30
R10-A40-B20-H-H-Z40	R10-A40-B20-H-F-Z00	R10-A40-B20-H-F-Z10
R10-A40-B20-H-F-Z20	R10-A40-B20-H-F-Z30	R10-A40-B20-H-F-Z40
R10-A40-B20-F-H-Z00	R10-A40-B20-F-H-Z10	R10-A40-B20-F-H-Z20
R10-A40-B20-F-H-Z30	R10-A40-B20-F-H-Z40	R10-A40-B20-F-F-Z00
R10-A40-B20-F-F-Z10	R10-A40-B20-F-F-Z20	R10-A40-B20-F-F-Z30
R10-A40-B20-F-F-Z40	R10-A40-B40-H-H-Z00	R10-A40-B40-H-H-Z10
R10-A40-B40-H-H-Z20	R10-A40-B40-H-H-Z30	R10-A40-B40-H-H-Z40



R10-A40-B40-H-F-Z00 R10-A40-B40-H-F-Z10 R10-A40-B40-H-F-Z20  
 R10-A40-B40-H-F-Z30 R10-A40-B40-H-F-Z40 R10-A40-B40-F-H-Z00  
 R10-A40-B40-F-H-Z10 R10-A40-B40-F-H-Z20 R10-A40-B40-F-H-Z30  
 R10-A40-B40-F-H-Z40 R10-A40-B40-F-F-Z00 R10-A40-B40-F-F-Z10  
 R10-A40-B40-F-F-Z20 R10-A40-B40-F-F-Z30 R10-A40-B40-F-F-Z40  
 R10-A40-B50-H-H-Z00 R10-A40-B50-H-H-Z10 R10-A40-B50-H-H-Z20  
 R10-A40-B50-H-H-Z30 R10-A40-B50-H-H-Z40 R10-A40-B50-H-F-Z00  
 R10-A40-B50-H-F-Z10 R10-A40-B50-H-F-Z20 R10-A40-B50-H-F-Z30  
 R10-A40-B50-H-F-Z40 R10-A40-B50-F-H-Z00 R10-A40-B50-F-H-Z10  
 R10-A40-B50-F-H-Z20 R10-A40-B50-F-H-Z30 R10-A40-B50-F-H-Z40  
 R10-A40-B50-F-F-Z00 R10-A40-B50-F-F-Z10 R10-A40-B50-F-F-Z20  
 R10-A40-B50-F-F-Z30 R10-A40-B50-F-F-Z40

(実施例34)7-(4-メチルフェニル)-2-(n-プロピル)-1,8-ジフルオロフルオレン(II-II)の製造



(1) 2-プロピオニル-1,8-ジフルオロフルオレン(K-2)の合成

1,8-ジフルオロフルオレン(K-1)50.5gを二硫化炭素150mlに溶解し、-10℃に冷却した。同温度に保ちながら、無水塩化アルミニウム30gを加え、次いで同温度に保ちながら、塩化プロピオニル25.4gを30分かけて滴下し、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後、冷却下1Nの希塩酸200ml中に反応液を投入し、次いでトルエン250mlで抽出した。得られた有機層を水100mlで2回洗浄した。乾燥後溶媒を留去し、シリカゲルクロマトグラフィー(トルエン)で精製し2-プロピオニル-1,8-ジフルオロフルオレン(K-2)20.5gを得た。

(2) 2-(プロペ-1-ニル)-1,8-ジフルオロフルオレン(K-3)の合成

2-プロピオニル-1,8-ジフルオロフルオレン(K-2)20.5g及びメタノール100mlの混合物に、-10℃で水素化硼素ナトリウム1.5gを加え、その後徐々に昇温し、0℃で2時間反応させた。反応終了後、冷却下、反応液に1Nの希塩酸30mlを加え、次いでメタノールを減圧留去した。残渣にトルエン100mlを加えて抽出した。有機層を水100mlで洗浄した。乾燥後、p-トルエンスルホン酸1水和物1.0gを加え、1時間加熱還流させた。反応液を室温まで冷却後、1Nの炭酸水素ナトリウム水溶液7mlを加えて反応液を中和した後、水100mlで洗浄した。乾燥後減圧下で溶媒を留去し、2-(プロペ-1-ニル)-1,8-ジフルオロフルオレン(K-3)19.3g(粗成物)を得た。これは精製せずに次の反応に使用した。

(3) 2-プロピル-1,8-ジフルオロフルオレン(K-4)の合成

2-(プロペ-1-ニル)-1,8-ジフルオロフルオレン(K-3)(粗成物)19.3g、5%パラジウムカーボン1.5g、エタノール80ml及びトルエン80mlの混合物を攪拌下、常温、常圧で8時間水素添加した。パラジウムカーボンを濾過し、減圧下で濾液から溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製して、2-プロピル-1,8-ジフルオロフルオレン(K-4)8.5gを得た。

(4) 7-(2-プロピル-1,8-ジフルオロフルオレニル)ホウ酸(K-5)の合成

2-プロピル-1,8-ジフルオロフルオレン(K-4)8.5g及びTHF50mlの混合物に、-78℃

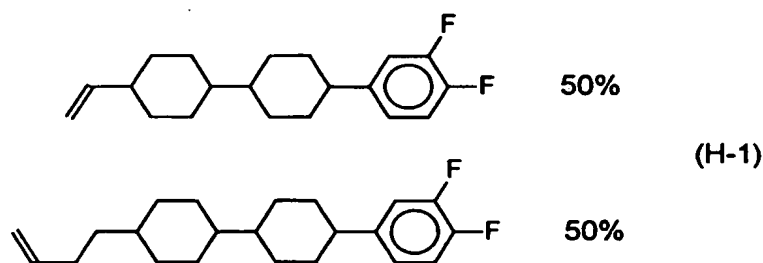
で1.60Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液25mlを30分で滴下し、そのまま1時間攪拌した。次いで、同温度で反応液に硼酸トリメチル5.2gのTHF20ml溶液を30分で滴下し、その後徐々に昇温し室温で2時間反応させた。反応終了後、反応液を2Nの希塩酸80mlに加え、次いでトルエン300mlで抽出した。得られた有機層を水洗、乾燥後減圧下で溶媒を留去し、残渣をヘキサンで洗浄して、7-(2-プロピル-1,8-ジフルオロフルオレニル)ホウ酸(K-5)8.2gを得た。

(5) 7-(4-メチルフェニル)-2-(n-プロピル)-1,8-ジフルオロフルオレン(II-II)の合成

トルエン200mlに(2-プロピル-1,8-ジフルオロフルオレニル)ホウ酸(K-5)8.2g、p-ヨードトルエン7.4g、2M炭酸ナトリウム水溶液31ml、エタノール0.5ml及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム1.0gを入れ、加熱環流下20時間反応させた。水、飽和食塩水で順次洗浄し、乾燥後シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、7-(4-メチルフェニル)-2-(n-プロピル)-1,8-ジフルオロフルオレン(II-II)7.1gを得た。

(実施例35)液晶組成物の調製1

以下の組成からなるホスト液晶組成物(H-1)



を調製した。ここで(H-1)の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度( $T_{Ni}$ ) : 116.7°C

固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow N$ ) : 11°C

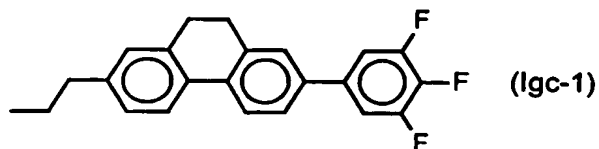
閾値電圧( $V_{th}$ ) 2.14V

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) 4.8

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.090

測定は20℃で行った。

この母体液晶(H-1)80%と実施例1で得られた(Igc-1)



20%からなる液晶組成物(M-1)を調製したこのとき、(M-1)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ) : 101.2℃

固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : 17℃

閾値電圧( $V_{th}$ ) : 1.91V

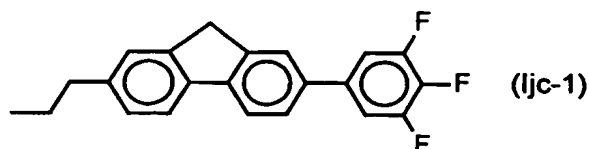
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) : 5.5

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.116

この結果から式(Igc-1)は、液晶相温度範囲をあまり悪化させることなく閾値電圧を効果的に低減でき、 $\Delta n$ も増大することがわかる。

#### (実施例36)液晶組成物の調製2

ホスト液晶組成物(H-1)80%と実施例1で得られた(Ijc-1)



20%からなる液晶組成物(M-2)を調製したこのとき、(M-2)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ) : 103.2℃

固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : 27℃

閾値電圧( $V_{th}$ ) : 1.89V

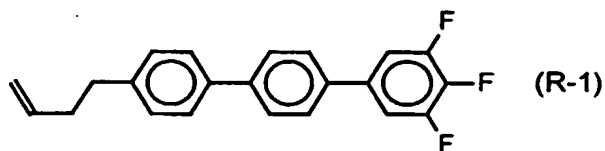
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) : 5.9

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.119

この結果から式(Ijc-1)は、液晶相温度範囲をあまり悪化させることなく閾値電圧をさらに効果的に低減でき、 $\Delta n$ も増大することがわかる。

(比較例1)

(Iac-1)に換えて、類似した構造を有する化合物(R-1)



の化合物を(H-1)に30重量%添加して得られた液晶組成物(MR-1)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{Ni}$ ) : 102.4°C

固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow N$ ) : 39°C

閾値電圧( $V_{th}$ ) : 2.09V

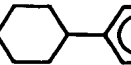

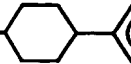

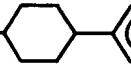

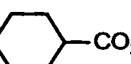

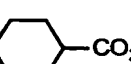

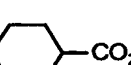

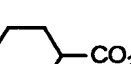

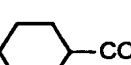

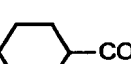

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) : 7.7

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.133

(R-1)は(H-1)に添加することにより添加量が多いため $\Delta n$ の増大は大きいですが、添加量が多いにもかかわらず閾値電圧の低減効果は大幅に劣ることがわかる。

(実施例37)液晶組成物の調製3

以下の組成からなるホスト液晶組成物(H-2)

$n\text{-C}_3\text{H}_7$ -  - 	20%	
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ -  - 	16%	
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ -  - 	16%	(H-2)
$n\text{-C}_3\text{H}_7$ -  - $\text{CO}_2$ - 	8%	
$n\text{-C}_3\text{H}_7$ -  - $\text{CO}_2$ - 	8%	
$n\text{-C}_4\text{H}_9$ -  - $\text{CO}_2$ - 	8%	
$n\text{-C}_4\text{H}_9$ -  - $\text{CO}_2$ - 	8%	
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ -  - $\text{CO}_2$ - 	8%	
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ -  - $\text{CO}_2$ - 	8%	

を調製した。ここで(H-2)の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ) : 54.5°C

固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : -40°C

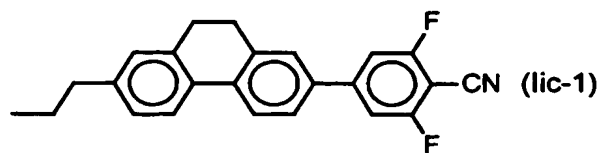
閾値電圧( $V_{th}$ ) 1.60V

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) 6.7

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.092

測定は20°Cで行った。

この母体液晶(H-2)80%と実施例7で得られた(Iic-1)



20%からなる液晶組成物(M-3)を調製したこのとき、(M-3)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ) : 63.6°C

固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : -70°C

閾値電圧( $V_{th}$ ) 1.23V

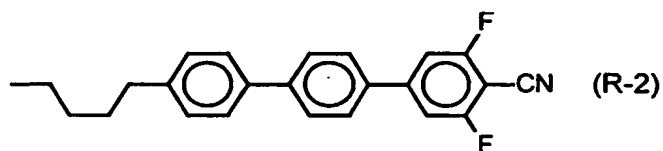
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) 8.8

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.129

この結果から式(Iic-1)もまた閾値電圧の低減効果を有することがわかる。

(比較例2)

(Iic-1)に換えて、類似した構造を有する化合物(R-2)



の化合物を(H-2)に同量(20重量%)添加して得られた液晶組成物(MR-2)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ) : 69.2°C

固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : -70°C

閾値電圧( $V_{th}$ ) 1.29V

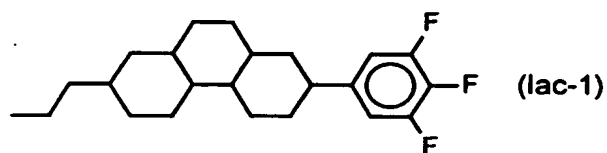
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) 9.8

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.134

(R-2)は閾値電圧の低減効果は(Iic-1)より劣ることが解る。

(実施例38)液晶組成物の調製4

母体液晶(H-1)80%と実施例17で得られた(Iac-1)



20%からなる液晶組成物(M-4)を調製したこのとき、(M-4)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{Ni}$ ) : 107.9℃

固体相又はスメクチック相－ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : -13℃

閾値電圧( $V_{th}$ ) : 1.92V

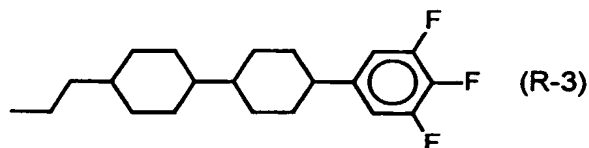
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) : 4.5

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.085

この結果から式(Iac-1)は、閾値電圧を低減しその他の特性を悪化させることなく  $T \rightarrow_N$  を効果的に低減できることがわかる。

### (比較例3)

(Iac-1)に換えて、類似した構造を有する化合物(R-3)



の化合物を(H-1)に同量(20重量%)添加して得られた液晶組成物(MR-3)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{Ni}$ ) : 109.4℃

固体相又はスメクチック相－ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : 15℃

閾値電圧( $V_{th}$ ) : 1.79V

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) : 7.0

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.087

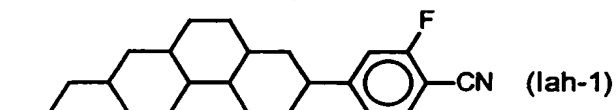
(R-3)は(H-1)に添加することにより閾値電圧の低減効果は極めて高いが、 $T \rightarrow_N$ の低



減効果に劣ることがわかる。

(実施例39)液晶組成物の調製5

母体液晶(H-2)80%と実施例19で得られた(lah-1)



20%からなる液晶組成物(M-5)を調製したこのとき、(M-5)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ) : 64.5°C

固体相又はスメクチック相－ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : -60°C

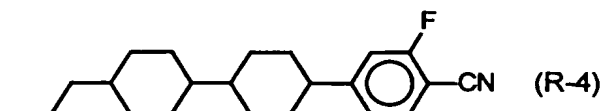
閾値電圧( $V_{th}$ ) 1.49V

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) 8.2

この結果から式(lah-1)もまた $T \rightarrow_N$ 低減効果を有することがわかる。

(比較例4)

(lac-1)に換えて、類似した構造を有する化合物(R-4)



の化合物を(H-2)に同量(20重量%)添加して得られた液晶組成物(MR-4)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ) : 67.2°C

固体相又はスメクチック相－ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : -40°C

閾値電圧( $V_{th}$ ) 1.44V

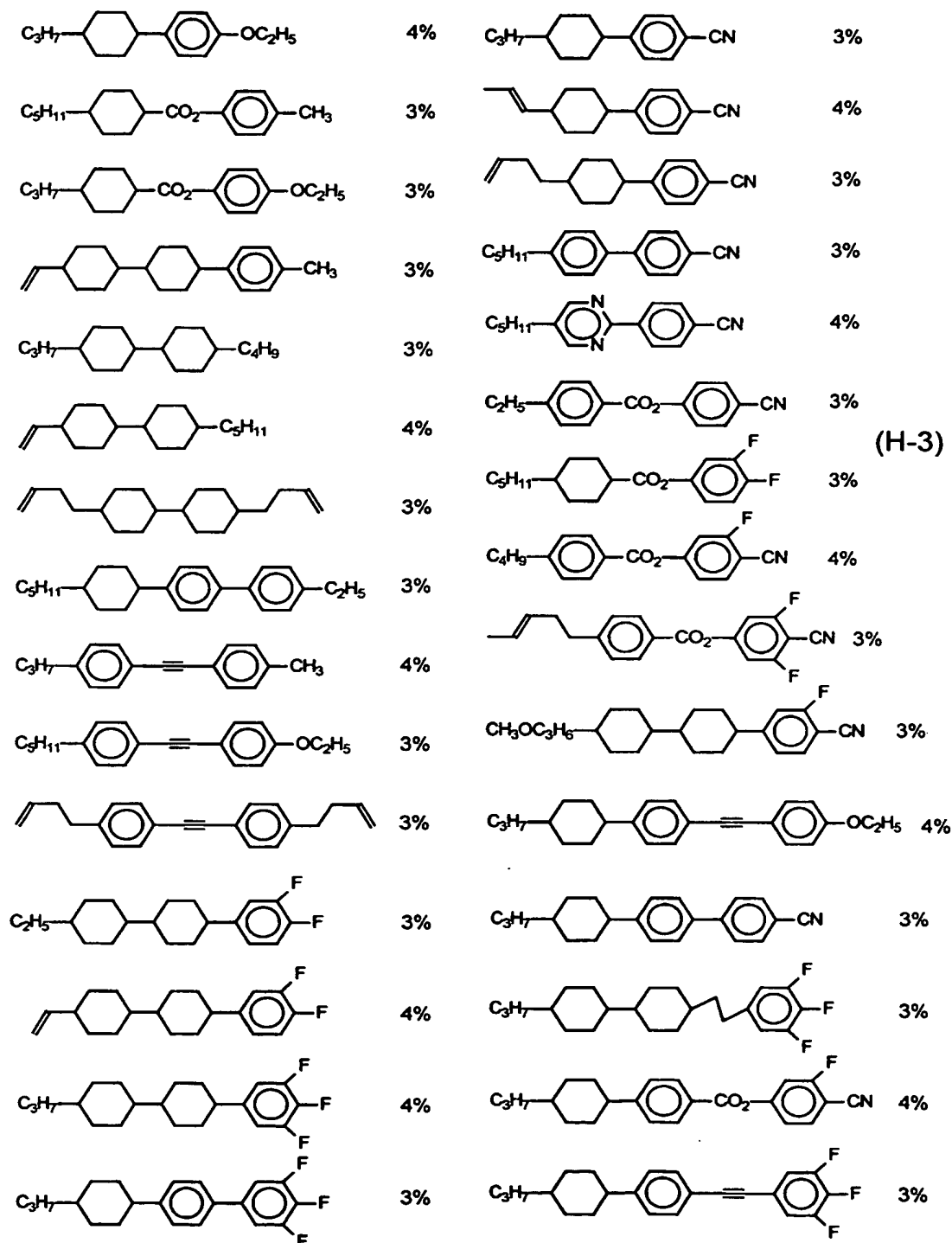
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) 9.1

(R-4)は(H-2)に添加することにより閾値電圧の低減効果は極めて高いが、 $T \rightarrow_N$ の低

減効果はほとんどないことが解る。

(実施例40)液晶組成物の調製6

以下の組成からなるホスト液晶組成物(H-3)



(H-3)

を調製した。ここで(H-3)の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ) : 75.0°C

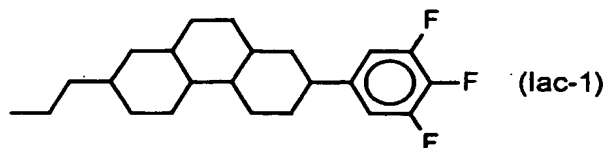
固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ) : -70°C

閾値電圧( $V_{th}$ ) 1.49V

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) 10.3

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.142

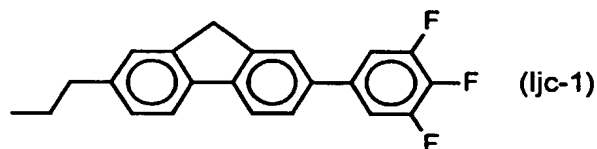
この母体液晶(H-3)90%と実施例17で得られた(lac-1)



10%からなる液晶組成物(M-6)を調製した。この組成物もまた良好な低温安定性を示し、(lac-1)は広範な液晶材料との相溶性が優れている。

#### (実施例41)液晶組成物の調製7

母体液晶(H-3)90%と実施例1で得られた(ljc-1)



10%からなる液晶組成物(M-7)を調製した。ここで(M-7)の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度( $T_{NI}$ ): 72.6°C

固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度( $T \rightarrow_N$ ): -70°C

閾値電圧( $V_{th}$ ) 1.47V

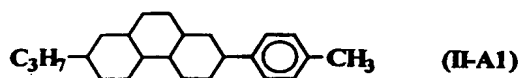
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) 10.4

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.151

この組成物の $T \rightarrow_N$ は変化が無いことから、(ljc-1)は広範な液晶材料との相溶性に優れていることがわかる。

#### (実施例42)液晶組成物の調製8

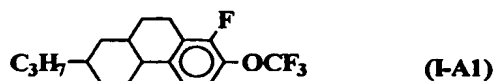
母体液晶(H-3)90%と実施例32で得られた化合物



の10%からなる液晶組成物を調製した。同様に液晶素子を作成し電気光学特性を測定したところ、 $T_{N-I}$ は82.5℃であり、 $\Delta n$ は0.134であった。

#### (実施例43)液晶組成物の調製9

母体液晶(H-3)90%と実施例33で得られた化合物



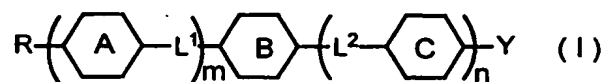
の10%からなる液晶組成物を調製した。同様に液晶素子を作成し電気光学特性を測定したところ $T_{N-I}$ は68.5℃であり、 $\Delta n$ は0.137であった。

#### 産業上の利用可能性

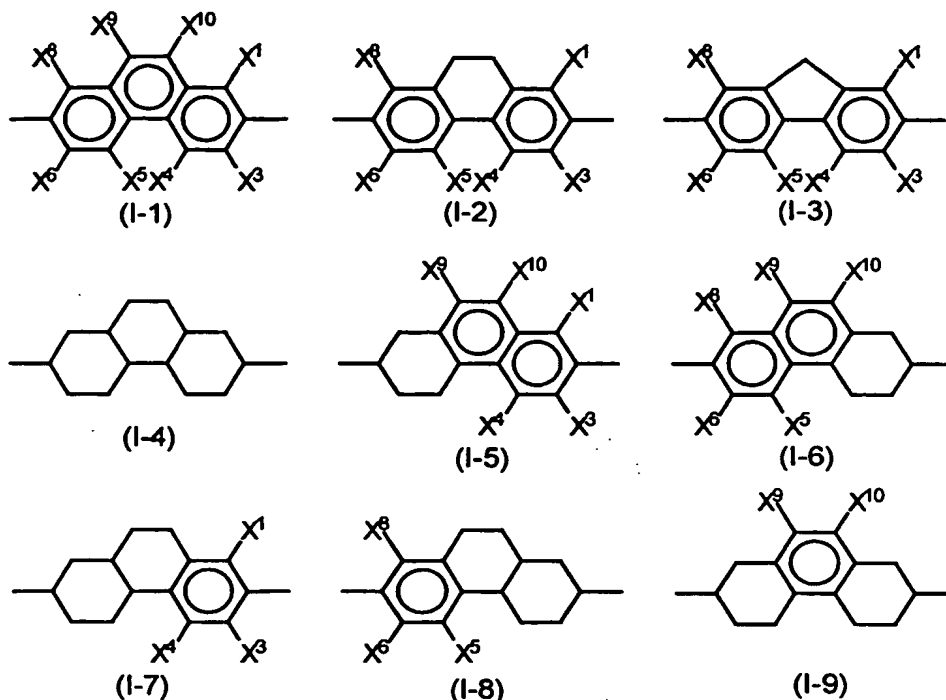
本発明に係わる一般式(I)で表される化合物は、実施例に示したように工業的にも極めて容易に製造でき、ネマチック液晶として現在汎用されている母体液晶との相溶性に優れており、低温における結晶の析出が少ない特性を有している。しかも、その母体液晶に少量添加することにより、液晶材料の諸特性を悪化させることなく低温における液晶温度範囲を効果的に拡大する効果を有する。従って、広い動作温度範囲が要求される各種液晶表示素子に適しており、液晶材料として非常に有用である。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式(I)



(式中、Rは炭素原子数1～16のアルキル基またはアルコキシル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数3～16のアルケニルオキシ基、または炭素原子数1～10のアルコキシル基で置換された炭素原子数1～12のアルキル基を表し、これらはハロゲンで置換されていても良く、置換または分岐により不斉炭素が生じる場合光学活性であってもラセミ体であっても良い、環A及び環Cはそれぞれ独立的に、基中に存在する1個のCH<sub>2</sub>基または隣接していない2個以上のCH<sub>2</sub>基が-O-及びまたは-S-に置き換えられてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基、基中に存在する1個のCH基または隣接していない2個以上のCH基が-N=に置き換えられてもよい1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、トランス-デカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基もしくは1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらはシアノ基またはハロゲンで置換されていても良く、環Bは



のいずれかを表し、(式中、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 及び $X^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子もしくはフッ素原子を表すが、次の規則を満たす

- (I-1)及び(I-2)において、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ もしくは $X^6$ の少なくとも一つがフッ素原子を表し、残りが水素原子を表す場合、 $X^1$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ もしくは $X^{10}$ の少なくとも一つが塩素原子もしくはフッ素原子を表し、
- (I-1)及び(I-2)において、 $X^1$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ もしくは $X^{10}$ の少なくとも一つがフッ素原子を表し、残りが水素原子を表す場合、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ もしくは $X^6$ の少なくとも一つが塩素原子もしくはフッ素原子を表し、
- (I-3)～(I-9)において環中の水素原子はシアノ基またはハロゲンで置換されていても良い $L^1$ 及び $L^2$ はそれぞれ独立に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ もしくは単結合を表し、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に0、1もしくは2を表すが、 $m+n\leq 2$ であり、 $m$ もしくは $n$ が2を表す場合、存在する $L^1$ もしくは $L^2$ の少なくとも一つは単結合を表し、 $Y$ は水素原子、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、

3,3,3-トリフルオロエトキシ基、シアノ基、炭素原子数1~16の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~16の直鎖状アルケニル基、炭素原子数1~12の直鎖状アルキルオキシ基もしくは炭素原子数2~16の直鎖状アルケニルオキシ基を表す、ただし、次の場合を除き、

- i. 環Bが(I-2)を表し、m及びnが0を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基を表す場合
- ii. 環Bが(I-3)を表し、m及びnが0を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルコキシ基を表す場合
- iii. 環Bが(I-4)を表し、m及びnが0を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基及びシアノ基を表す場合
- iv. 環Bが(I-8)を表し、m及びnが0を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基を表す場合
- v. 環Bが(I-4)を表し、mが0、nが1を表し、環Cが1,4-フェニレン基を表し、L<sup>2</sup>が-CO<sub>2</sub>-を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基、アルコキシ基及びシアノ基を表す場合
- vi. 環Bが(I-4)を表し、mが0、nが1を表し、環Cが1,4-フェニレン基を表し、L<sup>2</sup>が-OCO-を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルコキシ基を表す場合
- vii. 環Bが(I-2)を表し、mが0、nが1を表し、環Cが1,4-シクロヘキシレン基を表し、L<sup>2</sup>が-CO<sub>2</sub>-を表し、Rがアルキル基を表し、Yがアルキル基を表す場合
- viii. 環Bが(I-1)を表し、X<sup>9</sup>及びX<sup>10</sup>がフッ素原子を表す場合
- ix. 環Bが(I-3)を表し、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>が同時にフッ素原子を表す場合

なお、略号の組み合わせで上記と等価な化合物も同様とする)で表される縮合環化合物。

2. 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい、4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

3. L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>がそれぞれ独立的に-OCO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-もしくは単結合を表



すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

4.  $m$ が0、 $n$ が0もしくは1を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

5.  $L^1$ 及び $L^2$ が単結合を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

6. 環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-3)もしくは(I-4)を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

7. 環Bが(I-1)もしくは(I-2)を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

8. 環Bが(I-1)を表し、 $X^9$ 及び $X^{10}$ が水素原子を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

9. 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい、1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

10. 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい、1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)を表し、 $L^1$ 及び $L^2$ が単結合を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

11. 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい、1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)を表し、 $m$ が0、 $n$ が1を

表し、 $L^2$ が単結合を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

1 2. 環A及び環Cがそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基もしくはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)を表し、mが0、nが1を表し、 $L^2$ が単結合を表し、環Bがハロゲンで置換されていても良い(I-1)を表す場合、 $X^9$ 及び $X^{10}$ が水素原子を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の化合物。

1 3. Rが炭素原子数1~12の直鎖状アルキル基または炭素原子数2~12の直鎖状アルケニル基を表し、Yはフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメトキシ基、3,3,3-トリフルオロエトキシ基、シアノ基を表すことを特徴とする請求の範囲第1項~第12項のいずれか一項記載の化合物。

1 4. 請求の範囲第1項~第13項のいずれか一項記載の化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物。

1 5. 請求の範囲第14項記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

1 6. 請求の範囲第14項記載の液晶組成物を用いたアクティブマトリックス駆動液晶表示素子。

1 7. 請求の範囲第14項記載の液晶組成物を用いた超ねじれネマチック液晶表示素子。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04917

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C13/60, C07C25/22, C07C25/24, C07C39/17, C07C43/225, C07C49/675, C07C255/50, C07C255/55, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C13/60, C07C25/22, C07C25/24, C07C39/17, C07C43/225, C07C49/675, C07C255/50, C07C255/55, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KOSSMEHL, G. et al., "Liquid crystalline main chain polysiloxane esters and their monomers. Part I: synthesis of some di( $\omega$ -unsaturated esters) and their thermal behavior", Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A, 1995, No.269, p.39-53	1-17
PX	JP, 10-236992 (CHISSO CORPORATION), 08 September, 1998 (08.09.98) (Family: none)	1-17
X	EP, 325035, A2 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 26 July, 1989 (26.07.89) & JP, 2-694, A & US, 4976887, A	1-17
X	US, 4434073, A (Merck Patent Gesellschaft Mit Beschränkter Haftung), 28 February, 1984 (28.02.84) & JP, 58-105925, A & DE, 3148448, A1	1-17
X	JP, 5-262744, A (Canon Inc.), 12 October, 1993 (12.10.93) (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
05 January, 2000 (05.01.00)

Date of mailing of the international search report  
18 January, 2000 (18.01.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-125055, A (Canon Inc.), 21 May, 1993 (21.05.93) (Family: none)	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1 C07C13/60, C07C25/22, C07C25/24, C07C39/17, C07C43/225, C07C49/675,  
C07C255/50, C07C255/55, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1 C07C13/60, C07C25/22, C07C25/24, C07C39/17, C07C43/225, C07C49/675,  
C07C255/50, C07C255/55, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	KOSSMEHL, G. et al., "Liquid crystalline main chain polysiloxane esters and their monomers. Part I: synthesis of some di ( $\omega$ -unsaturated esters) and their thermal behavior", Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A, 1995, No. 269, p. 39-53	1 ~ 17
X	JP, 10-236992, A (チッソ株式会社) 8.9月.1998 (08.09.98) (ファミリーなし)	1 ~ 17
X	EP, 325035, A2 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 26.7月.1989 (26.07.89) & JP, 2-694, A & US, 4976887, A	1 ~ 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.00

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区段が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4434073, A (Merck Patent Gesellschaft Mit Beschränkter Haftung) 28. 2月. 1984 (28. 02. 84) &JP, 58-105925, A &DE, 3148448, A1	1 ~ 17
X	JP, 5-262744, A (キャノン株式会社) 12. 10月. 1993 (12. 10. 93) (ファミリーなし)	1 ~ 17
X	JP, 5-125055, A (キャノン株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93) (ファミリーなし)	1 ~ 17